No. 3—5.

JOURNAL

für

PRAKTISCHE

CHEMIE

BEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. V. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. RUSSEL, TH. CURTIUS, K. ELBS,
O. FISCHER, F. FOERSTER, E. KASSNER

UNTER SCHRIFTLEITUNG
VON

A. DARAPSKY

NEUE FOLGE, BAND 97.

DRITTES UND VIERTES HEFT.

Inhalt.

Seite

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Karlsruhe.

Hartwig Franzen: Über Umsetzungsbeeinflussungen durch Substituenten. 1. Mitteilung: Über die Reduktionsgeschwindigkeit substituierter Phenylhydrazine 61

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

150. Paul Jannasch und Henry E. Harwood: Über die quantitative Analyse von Vanadinverbindungen mittels Tetrachlorkohlenstoff 93

Daniel Lagerlöf: Thermochemische Studien. Zu Zubows exp. Daten und zur richtigen Eichung 137

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Adresse der Redaktion:
Prof. Dr. A. Darapsky, Cöln a. Rh., Karolingerring 36.

Einlauf.

Daniel Lagerlöf: Thermochemische Studien. Vereinfachte Formel zur leichteren Berechnung der molekularen latenten Dampfbildungswärme (mit Tabelle). (Eingegangen [illegible] Mai 1918.)

Hartwig Franzen, Arvid Onsager und Gunnar Paardan: Über Umsetzungsbeeinflussungen durch Substituenten. 2. Mitteilung: Über die Reduktionsgeschwindigkeit von Polymethylphenylhydrazinen. (Eingegangen [illegible] Mai 1918.)

A. Langhans: Reaktion des Knallquecksilbers mit Halogenaten und mit Hypohalogeniten. (Eingegangen [illegible] Mai 1918.)

Jaroslav Milbauer: Über die Bestimmung der aktiven Zinnsäure im Natriumperoxyd. (Eingegangen [illegible] Mai 1918.)

Joh. Pinnow: Die Oxydation des [illegible] und seines Salzsäuren mit Fehlingscher Lösung. (Eingegangen [illegible] Juni 1918.)

Hartwig Franzen: Über Umsetzungsbeeinflussungen durch Substituenten. 3. Mitteilung: Über den Einfluß von Substituenten auf die Reduktionsgeschwindigkeit. (Eingegangen [illegible] Juni 1918.)

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Karlsruhe.

Über Umsetzungsbeeinflussungen durch Substituenten.

1. Mitteilung:

Über die Reduktionsgeschwindigkeit substituierter Phenylhydrazine;

von

Hartwig Franzen.

(Eingegangen am 10. Mai 1918.)

In einigen früheren Mitteilungen[1]) konnte gemeinschaftlich mit Berthold von Fürst und Coelestin Mondlange gezeigt werden, daß Abkömmlinge der Aminophenylhydrazine sehr leicht an der N–N-Bindung gespalten werden. Als Ursache der Lockerung wurde die Aminogruppe erkannt. Der lockernde Einfluß dieser Gruppe war in der *m*-Stellung viel geringer als in der *o*- und *p*-Stellung. Weiter wurde gemeinschaftlich mit Moritz Schmidt[2]) nachgewiesen, daß Äthoxyl einen ähnlich lockernden Einfluß auf die N–N-Bindung ausübt. Es zeigte sich, daß *p*-Äthoxyphenylhydrazin am leichtesten, die *o*-Verbindung etwas weniger leicht, und daß die *m*-Verbindung sehr viel schwerer an der N–N-Bindung gespalten wird.

Um nun den Einfluß anderer Substituenten auf die N–N-Bindung kennen zu lernen, wurde die Geschwindigkeit der Reduktion verschiedener substituierter Phenylhydrazine durch Zinnchlorür und Salzsäure, welche ja, wie aus den angeführten Arbeiten hervorgeht, mit der ersteren Eigenschaft parallel läuft, ermittelt.

---

[1]) Ber. **40**, 909 (1907); **46**, 3965 (1914); Ann. Chem. **412**, 14, 35 (1916); **414**, 189 (1917).

[2]) Dies. Journ. **96**, 1 (1917).

Als Untersuchungsmethode wurde die von Hartwig Franzen und Moritz Schmidt schon beschriebene benutzt.

Nach dieser Methode wurden in 96 Stunden folgende Prozente Umsatz gefunden. Die ausführlichen Angaben folgen im Versuchsteil mit der Berechnung der Geschwindigkeitskoeffizienten k^1, die hier zum strengeren Vergleich beigeschrieben sind.

		%	k^1
Phenylhydrazin	. . . .	16,3	0,019
o-Methyl-	„	41,1	0,055
p-Methyl-	„	37,3	0,043
m-Methyl-	„	18,9	0,021
o-Chlor-	„	20,8	0,023
p-Chlor-	„	17,8	0,020
m-Chlor-	„	12,3	0,012
o-Brom-	„	18,8	0,017
p-Brom-	„	16,7	0,018
m-Brom-	„	12,7	0,013
o-Jod-	„	38,1	0,052
p-Brom-	„	43,0	0,052
m-Brom-	„	14,6	0,014
p-Carboxyl-	„	8,5	0,008
m-Carboxyl-	„	12,6	0,011
p-Sulfo-	„	9,2	0,009
m-Sulfo-	„	11,2	0,011

Zwischen den einzelnen Phenylhydrazinen sind recht erhebliche Unterschiede in der Reduktionsgeschwindigkeit vorhanden.

Wenn nun beim Vergleich der einzelnen Werte das Phenylhydrazin selbst als Ausgangspunkt genommen wird, so ergibt sich ganz allgemein, daß die verschiedenen Substituenten, je nach ihrer Art und Stellung im Kern, entweder eine Erhöhung oder eine Erniedrigung der Reduktionsgeschwindigkeit veranlassen. Erhöht wird sie durch alle Substituenten 1. Ordnung, nach *o*-*p*-leitenden, wenn sie die 2- oder 4-Stellung zum Hydrazinorest einnehmen; erniedrigt durch Substituenten 2. Ordnung, nach *m*-leitenden, ob sie nun in der 3- oder in der 4-Stellung sitzen. Ferner wird sie erniedrigt durch Sub-

stituenten 1. Ordnung, wenn sie die 3-Stellung einnehmen, mit Ausnahme des Methyls, welches auch in dieser Stellung eine kleine Erhöhung veranlaßt.

Die Reduktionsgeschwindigkeit der Phenylhydrazine mit Substituenten 1. Ordnung ist also immer viel größer, wenn sie die *o*- und *p*-Stellung einnehmen, als wenn sie in der *m*-Stellung sitzen, eine Erfahrung, die auch bei den Äthoxy- und Aminophenylhydrazinen gemacht wurde. Anders bei den Phenylhydrazinen mit Substituenten 2. Ordnung; bei diesen ist die Reduktionsgeschwindigkeit größer, wenn der Substituent die *m*-Stellung einnimmt, als wenn er in der *o*-Stellung sitzt. (Phenylhydrazine mit Substituenten 2. Ordnung in *o*-Stellung zur Hydrazinogruppe wurden noch nicht untersucht, da die in Betracht kommenden Komplikationen durch Ringbildung voraussehen ließen.)

Ob die Reduktionsgeschwindigkeit durch einen Substituenten 1. Ordnung mehr in der *o*- oder mehr in der *p*-Stellung beschleunigt wird, scheint von der Art des Substituenten abhängig zu sein.

Methyl, Chlor und Brom haben in der *o*-Stellung einen größeren Einfluß als in der *p*-Stellung; bei Jod und Äthoxyl ist es umgekehrt. Während die Unterschiede bei den beiden Jodphenylhydrazinen noch verhältnismäßig gerinfügig sind — 43,0% und 18,1% in 96 Stunden bei 100° — sind sie bei den beiden Äthoxyphenylhydrazinen recht beträchtlich — bei 60° für die *p*-Verbindung in einer Stunde 51% und für die *o*-Verbindung in 35 Stunden 40%. Es hat fast den Anschein, als ob bei einer gewissen Größe der Reduktionsgeschwindigkeit eine Verschiebung des größeren Einflusses von der *o*- nach der *p*-Stellung eintrete und als ob der Unterschied um so größer werde, je größer der Einfluß des Substituenten überhaupt ist. Um jedoch hierüber Sicheres aussagen zu können, muß noch mehr Material beigebracht werden.

Werden die Substituenten auf die Größe ihres Einflusses hin betrachtet, so ergibt sich, wenn zunächst nur die Substituenten 1. Ordnung ins Auge gefaßt werden, daß Methyl und Jod die größte und annähernd gleiche Wirkung ausüben; dann folgen Chlor und Brom, die auch annähernd denselben Einfluß haben. Ferner zeigen die anfangs erwähnten Arbeiten,

daß die Wirkung von Äthoxyl unverhältnismäßig viel größer ist, als die der bisher erwähnten Substituenten, und daß sein Einfluß noch von dem der Aminogruppe übertroffen wird. Die verschiedenen nach *o-p*-leitenden Substituenten lassen sich also nach der Größe ihrer Wirkung auf die Reduktionsgeschwindigkeit der Phenylhydrazine in folgender Reihe ordnen:

$$NH_2 > O{-}C_2H_5 > CH_3, J > Br, Cl.$$

Für die Substituenten 2. Ordnung läßt sich eine solche Reihe noch nicht aufstellen, da das vorliegende Material zu dürftig ist.

Die bisher gefundenen Gesetzmäßigkeiten stimmen so ziemlich mit den von Wieland (Die Hydrazine S. 72) gemachten Beobachtungen über den Einfluß verschiedener Substituenten auf die Dissoziationsfähigkeit der Tetraarylhydrazine überein. Dieser Forscher fand, „daß negative Substituenten (wie NO_2) der Dissoziation entgegen arbeiten, positive (wie CH_3, $O{-}CH_3$) sie dagegen erleichtern, und daß weiterhin die *o*-Stellung besonders günstig in diesem Sinne wirkt".

Auffällig ist der Parallelismus zwischen dem Einfluß eines Substituenten einerseits auf die Reduktionsgeschwindigkeit der Phenylhydrazine und andererseits auf seine Fähigkeit, einen neu eintretenden Substituenten mit mehr oder minder großer Leichtigkeit an eine bestimmte Stelle des Kernes zu leiten (Substitutionsregel). Substituenten 1. Ordnung erleichtern den Eintritt eines neuen in die *o*- und *p*-Stellung, sie erhöhen die Reduktionsgeschwindigkeit, wenn sie die *o*- und *p*-Stellung zur Hydrazinogruppe einnehmen. Substituenten 2. Ordnung erschweren den Eintritt eines neuen und leiten ihn in die *m*-Stellung, sie erniedrigen die Reduktionsgeschwindigkeit aber am wenigsten in der *m*-Stellung. Amino und Äthoxyl erleichtern den Eintritt eines neuen Substituenten und erhöhen die Reduktionsgeschwindigkeit des Phenylhydrazins viel mehr als Methyl und die Halogene. Der Parallelismus ist so weitgehend, daß es wohl später einmal möglich sein wird, wenn erst mehr Messungen der beiden Umsetzungen vorliegen, die Geschwindigkeit der einen aus der anderen zu errechnen.

Ein ähnlicher Parallelismus scheint zwischen der Reduktionsgeschwindigkeit der Phenylhydrazine und der Enthaloge-

nisierungsgeschwindigkeit aromatischer Halogenverbindungen durch Jodwasserstoffsäure, die von August Klages und C. Liecke[1]) allerdings in mehr qualitativer Weise untersucht worden ist, zu bestehen. Die beiden Forscher erhitzten den Halogenkohlenwasserstoff mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf bestimmte Temperatur und ermittelten nach bestimmten Zeiten die Menge des Reduktionsproduktes. Es seien einige ihrer Ergebnisse, die sich zum Vergleich eignen, angeführt.

Jodbenzol	5	Stunden	218°	85 %	Benzol
1-Jod-2-Chlorbenzol . . .	5	„	218°	85 „	Chlorbenzol
1-Jod-4-Chlorbenzol . . .	5	„	218°	80 „	„
1-Jod-3-Chlorbenzol . . .	5	„	218°	70 „	„
1-Jod-2-methylbenzol . . .	2	„	182°	90 „	Toluol
1-Jod-4-methylbenzol . . .	2	„	182°	100 „	„
1-Jod-3-methylbenzol . . .	2	„	182°	60 „	„
1-Chlor-2-oxybenzol . . .	5	„	140°	50 „	Phenol
1-Chlor-4-oxybenzol . . .	5	„	140°	80 „	„
1-Chlor-3-oxybenzol . . .	5	„	182°	80 „	„
1-Brom-2-oxybenzol . . .	5	„	140°	100 „	„
1-Brom-4-oxybenzol . . .	5	„	140°	100 „	„
1-Brom-3-oxybenzol . . .	5	„	140°	50 „	„

Noch schneller als die Oxyhalogenbenzole werden die Aminohalogenbenzole angegriffen, während Carboxyl anscheinend überhaupt keinen Einfluß, jedenfalls keinen beschleunigenden, ausübt. Es ergibt sich also, daß Substituenten 1. Ordnung die Reduktionsgeschwindigkeit von aromatisch gebundenem Halogen erhöhen, daß Amino kräftiger wirkt als Hydroxyl, dieses kräftiger als Methyl und dieses wieder mehr als Chlor, daß die Wirkung in der *o*- und *p*-Stellung größer ist als in der *m*-Stellung, und daß Substituenten 2. Ordnung die Umsetzungsgeschwindigkeit jedenfalls nicht beschleunigen. Beide Umsetzungen werden also im großen und ganzen von gleichen Substituenten in gleicher Weise beeinflußt.

Bei den drei eben besprochenen Gruppen von Umsetzungen — Reduktion der Phenylhydrazine, Substitution aromatischer

[1]) Dies. Journ. [2] 61, 307 (1900).

Verbindungen und Enthalogenisierung aromatischer Verbindungen — sind es die Substituenten 1. Ordnung, welche eine zum Teil sehr große, reaktionserleichternde Wirkung ausüben, während die Substituenten 2. Ordnung reaktionserschwerend wirken. Nun kommt Vorländer[1]) in einer sehr anregenden Abhandlung „Über die Natur der Radikale" zu dem Schluß: „Die Radikale haben eine Doppelnatur, die einerseits der negativen und positiven der Elemente, andererseits dem gesättigten und ungesättigten Zustande entspricht. Die reaktionserleichternde und auflockernde Wirkung der ungesättigten Radikale kann man kurz reaktive Wirkung nennen."

Hier wird also ganz allgemein den ungesättigten Gruppen (NO_2, CO, COOH, SO_3H, CN) und ausschließlich diesen eine auflockernde, reaktionserleichternde Wirkung zugeschrieben. Nun sind es aber bei den drei eben erwähnten Reaktionen gerade die reaktiven Gruppen im Sinne Vorländers, welche eine Erschwerung der Umsetzung hervorrufen, während die nicht reaktiven Gruppen sie erleichtern. Die von Vorländer vorgeschlagene Einteilung der Substituenten ist also jedenfalls nicht haltbar. Hierfür spricht auch noch das folgende. Durch ungesättigte Gruppen (NO_2, CO, SO_3H) wird die Umsetzungsfähigkeit aromatisch gebundener Substituenten stark gesteigert, wenn sie in *o*- oder *p*-Stellung zu dem ersteren stehen, und zwar in der Weise, daß die Bindung zwischen dem Substituenten und dem Kern gelöst wird. 2,4-Dinitro-chlorbenzol setzt sich leicht mit Ammoniak um zu 2,4-Dinitroanilin, dieses gibt beim Kochen mit Alkalien unter Abspaltung von Ammoniak 2,4-Dinitrophenol; 2,4-Dinitroanisol setzt sich mit Ammoniak leicht zu 2,4-Dinitroanilin um. 1,2-Dinitrobenzol reagiert leicht mit Ammoniak unter Bildung von o-Nitroanilin usw. Hier ist also die reaktive Wirkung der ungesättigten Gruppen vorhanden, aber Ausnahmen gibt es auch. So läßt sich Halogen in derartigen Verbindungen nur sehr schwer durch Wasserstoff ersetzen, während es unter dem Einfluß von Hydroxyl und Amino in *o*- oder *p*-Stellung, namentlich wenn mehrere dieser Gruppen vorhanden sind, sich sehr leicht mit Wasserstoff umsetzt; andererseits reagiert solches

[1]) Ann. Chem. 320, 99 (1902).

Halogen nur sehr schwer mit Alkalien und Aminen. Hier haben wir also je nach der Art der Umsetzung ein vollkommen entgegengesetztes Verhalten: Unter dem Einfluß von „reaktiven Gruppen" leichte Umsetzung mit Ammoniak usw., schwere mit Wasserstoff; unter dem Einfluß von nicht reaktiven Gruppen leichte Umsetzung mit Wasserstoff und schwere mit Ammoniak. Je nach der Art der Umsetzung können also Substituenten die Umsetzungsfähigkeit in entgegengesetzter Weise beeinflussen; sie können sie beschleunigen oder verlangsamen; es ist also keineswegs zulässig, den Sinn der Beeinflussung durch einen Substituenten ganz allgemein für jede Umsetzung auszusprechen, wie es Vorländer getan hat, sondern es ist auch ihre Art zu berücksichtigen.

Worin liegt nun die Ursache, daß die beiden Gruppen von Substituenten die Reduktionsgeschwindigkeit der Phenylhydrazine in entgegengesetzter Weise beeinflussen, und weshalb wirkt der eine Substituent stärker als der andere?

Wenn zunächst nur die Substituenten 1. Ordnung ins Auge gefaßt werden, so sind es Amino und Hydroxyl, welche die Reduktionsgeschwindigkeit bei weitem am stärksten beschleunigen. In beiden Gruppen ist nun das Atom, welches mit dem Kernkohlenstoff verknüpft ist, stark ungesättigt, denn beide können noch andere Stoffe anlagern (Salzbildung, Oxoniumsalze), sie sind fünf- bzw. vierwertig; auch das Jod beschleunigt die Umsetzung recht erheblich; es ist auch ungesättigt, wie z. B. aus der Fähigkeit, Chlor unter Bildung von Jodidchloriden anzulagern, hervorgeht. Es folgt also, daß die Ursache der reaktionsbeschleunigenden Wirkung der Substituenten 1. Ordnung der ungesättigte Charakter des mit dem Kernkohlenstoff verbundenen Atoms ist. Um dies noch weiter sicher zu stellen, veranlaßte ich vor Ausbruch des Krieges Herrn Otto Eicher, den Einfluß weiterer ungesättigter Atome, wie z. B. des Kohlenstoffatoms in der Äthylengruppe —CH=CH—, auf die Reduktionsgeschwindigkeit des Phenylhydrazins zu prüfen. Da das Äthylenphenylhydrazin selbst voraussichtlich eine sehr schwer zugängliche Verbindung ist, wurde als Untersuchungsobjekt ein Abkömmling, das leicht gewinnbare *p*-Hydrazinostilben,

$$C_6H_5.CH{:}CH.C_6H_4.NH.NH_2,$$

gewählt. Die Untersuchung ist leider in den Anfängen stehen geblieben, da Herr Otto Eicher gleich zu Anfang des Krieges als Freiwilliger in das Heer eintrat und dann bei den Kämpfen im Westen fiel. Jedoch zeigen seine Versuche, daß der Einfluß in dem vermuteten Sinne vorhanden ist, und sie seien hier deshalb mitgeteilt.

Das 4-Hydrazinostilben wurde nach der Methode von V. Meyer und Lecco aus 4-Aminostilben gewonnen und zur Kennzeichnung einige Abkömmlinge, die nichts besonderes bieten, dargestellt. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure tritt eine gleiche Zersetzung ein, wie sie auch bei dem Aminophenylhydrazin und den Äthoxy-phenylhydrazinen beobachtet wurde; es bildet sich 4-Aminostilben, Stilben, Ammoniak und Stickstoff, und zwar ist die Umsetzung nach ungefähr 16 stündigem Kochen beendet. Quantitative Reduktionsversuche mit Zinnchlorür und Salzsäure wurden noch nicht ausgeführt, aber die Versuche zeigen, daß die N–N-Bindung im 4-Hydrazinostilben unter dem Einfluß von Salzsäure sehr leicht gespalten wird, und da die leichte Spaltbarkeit mit großer Reduktionsgeschwindigkeit parallel läuft, dürfte sicher sein, daß sie durch die Äthylen- bzw. Phenyläthylengruppe stark beschleunigt wird. Der Platz, den diese Gruppe in der weiter oben aufgestellten Reihe der Substituenten 1. Ordnung einnimmt, ist zwischen Äthoxyl und Methyl und Jod, denn die Zersetzung verläuft viel langsamer als bei dem 4-Äthoxyphenylhydrazin und rascher als bei dem 4-Methyl- und 4-Jodphenylhydrazin, bei denen eine solche Reaktion noch kaum zu beobachten ist. Als weitere Gruppe, in denen ungesättigte Kohlenstoffatome vorhanden sind, ist das Phenyl anzusehen, wie aus seinem Einfluß auf die Dissoziationsfähigkeit der C–C- und der N–N-Bindung (Hexaphenyläthan, Tetraphenylhydrazin) hervorgeht, und es sind deshalb von Herrn Otto Eicher auch mit dem 4-Hydrazinodiphenyl,

$$C_6H_5.C_6H_4.NH.NH_2,$$

einige Versuche angestellt worden. Auch dieser Körper wird beim Kochen mit Salzsäure verhältnismäßig rasch zersetzt; als Spaltungsprodukte konnten bisher nur 4-Aminodiphenyl und Ammoniak nachgewiesen werden. In diesem Falle wurden auch einige vorläufige Versuche über die Reduktionsgeschwin-

digkeit des Körpers durch Zinnchlorür und Salzsäure angestellt, und es zeigte sich, daß sie viel größer als die des 4-Methyl- bzw. 4-Jodphenylhydrazins ist, aber erheblich kleiner als die des 4-Äthoxyphenylhydrazins. Die obige Reihe läßt sich also in folgender Weise vervollständigen:

$$NH_2 > O{-}C_2H_5 > C_6H_5, \quad C_6H_5{-}CH{=}CH > CH_3, J > Br, Cl.$$

Es ist also sicher, daß die beschleunigende Wirkung der Substituenten 1. Ordnung auf die Geschwindigkeit der Reduktion der Phenylhydrazine durch Zinnchlorür und Salzsäure ihren Grund in dem ungesättigten Charakter des mit dem Kernkohlenstoff verbundenen Atoms hat. Nun ist Stickstoff und Sauerstoff im Amino und im Hydroxyl ungesättigter als Jod und als der Kohlenstoff im Methyl, das Äthylenkohlenstoffatom ungesättigter als das Methylkohlenstoffatom, Jod ungesättigter als Chlor und Brom. Je größer der ungesättigte Zustand des mit dem Kernkohlenstoff verbundenen Atoms ist, desto größer ist die Reduktionsgeschwindigkeit des betreffenden Phenylhydrazins; in der obigen Reihe sind deshalb die Substituenten nach dem Grade des ungesättigten Zustandes des mit dem Kernkohlenstoff verbundenen Atoms geordnet; die Reduktionsgeschwindigkeit läßt sich also als ein Maß für diese Eigenschaft betrachten. Es folgt dann, daß Methylkohlenstoff, Chlor und Brom ebenfalls ungesättigt sind. Nun wirken Substituenten 2. Ordnung im entgegengesetzten Sinne auf die Reduktionsgeschwindigkeit des Phenylhydrazins ein, woraus folgt, daß hier die mit dem Kernkohlenstoff verknüpften Atome sich durch einen besonders gesättigten Zustand auszeichnen.

Um nun zu sehen, ob die bei der Reduktion der Phenylhydrazine aufgefundenen Gesetzmäßigkeiten ebenfalls für andere Reaktionen, bei denen eine Zerreißung der Seitenkette an derselben Stelle anzunehmen ist, gelten, wurden einige Stichproben gemacht, und zwar wurde die Umsetzung einiger Benzylchloride und einiger Phenylacetate mit Natriumäthylat gemessen.

Die erste Reaktion verläuft ja unter Bildung von Benzyläther und Natriumchlorid:

$$Ar.CH_2.Cl + Na.O.C_2H_5 = Ar.CH_2.O.C_2H_5 + NaCl.$$

Nach 24 Stunden wurden folgende Prozente Umsatz gefunden. Zum besseren Vergleich sind noch die Geschwindigkeitskoeffizienten k^1 (Näheres darüber weiter unten) beigefügt.

	%	k^1
Benzylchlorid	30,6	6,40
o-Methyl- „	52,0	16,2
p-Methyl- „	40,5	10,1
m-Methyl- „	32,4	7,14

Es zeigen sich also zwischen dem Benzylchlorid und den Methylbenzylchloriden genau dieselben Beziehungen wie zwischen dem Phenylhydrazin und den Methylphenylhydrazinen; *o*- und *p*-Methylbenzylchlorid setzen sich erheblich schneller um als das Benzylchlorid und die *o*-Verbindung wiederum rascher als die *p*-Verbindung, während *m*-Methylbenzylchlorid nur eine wenig größere Umsetzungsgeschwindigkeit als der Stammkörper aufweist.

Was bei der zweiten Reaktion, der Umsetzung zwischen Phenylacetaten und Natriumäthylat, eigentlich vor sich geht, ist nicht ganz klar. Die am nächsten liegende Annahme ist die, daß zunächst Bildung von Phenolnatrium und Essigsäureäthylester nach der Gleichung

$$Ar.O.CO.CH_3 + Na.O.C_2H_5 = C_6H_5.O.Na + CH_3.COOC_2H_5$$

eintritt. Weiter kann dann der Essigester mit noch vorhandenem Natriumäthylat unter Bildung von Natriumacetessigester reagieren. Treten nun diese beiden Reaktionen ein, dann dürfte die Lösung bei der Titration mit Salzsäure eigentlich keinen Verlust an Alkali zeigen; da das aber doch, wie aus den erhaltenen Zahlen hervorgeht, in recht erheblichem Maße der Fall ist, wird die Reaktion wohl in der Hauptsache in einer einfachen Verseifung des Phenylacetats zu Phenol und Natriumacetat nach der Gleichung

$$Ar.O.CO.CH_3 + NaOH = Ar.OH + CH_3.COONa$$

bestehen, da nicht mit wirklich absolutem Alkohol, sondern mit der Handelsware, die ja immerhin 1 % Wasser enthält, gearbeitet wurde. Bei dieser Reaktion wird das gebildete Phenol, welches erheblich saurer als Äthylalkohol ist, sich mit einem Teil des Äthylats zu Phenolalkali umsetzen, wodurch die Lösung ärmer an Äthylat wird. Andererseits sind die

ersten beiden Reaktionen nicht vollständig ausgeschlossen. Es verlaufen jedenfalls mehrere Umsetzungen neben- und nacheinander, wodurch das Bild getrübt wird, weshalb auch die Geschwindigkeitskoeffizienten, für die Verseifungsreaktion berechnet, einen recht erheblichen Gang zeigen. Die Prozente Umsatz nach 24 Stunden

Phenylacetat	. . . . .	11,1 %
o-Methyl-	„	28,6 „
p-Methyl-	„	20,2 „
m-Methyl-	„	13,8 „

zeigen doch immerhin dieselben Beziehungen wie zwischen Phenylhydrazin und den drei Methylphenylhydrazinen und Benzylchlorid und den drei Methylbenzylchloriden: *o*- und *p*-Methylphenylacetat setzen sich erheblich rascher als Phenylacetat um, und zwar die *o*-Verbindung wieder rascher als die *p*-Verbindung, während *m*-Methylphenylacetat nur ein wenig größere Umsetzungsgeschwindigkeit als der Stammkörper aufweist.

Wie die beiden Versuchsreihen zeigen, hat es jedenfalls den Anschein, als ob auch bei diesen letzteren beiden Umsetzungen die Beeinflussung durch Substituenten in demselben Sinne verläuft wie beim Phenylhydrazin; ob das tatsächlich immer der Fall ist, darüber sollen nach Beendigung des Krieges weitere Versuche Aufschluß geben.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

1. Die Reduktionsgeschwindigkeiten der Phenylhydrazine durch Zinnchlorür und Salzsäure zeigen sehr große Unterschiede.

2. Die verschiedenen Substituenten veranlassen, verglichen mit dem Phenylhydrazin selbst, je nach ihrer Art und ihrer Stellung im Kern entweder eine Erhöhung oder eine Erniedrigung der Reduktionsgeschwindigkeit. Erhöht wird sie durch Substituenten 1. Ordnung, wenn sie die 2- oder 4-Stellung zur Hydrazinogruppe einnehmen; erniedrigt durch Substituenten 2. Ordnung, wenn sie in der 3- oder 4-Stellung sitzen.

3. Die Reduktionsgeschwindigkeit der Phenylhydrazine mit Substituenten 1. Ordnung ist immer größer, wenn die letzteren in der 2- oder 4-Stellung sitzen, als wenn sie die 3-Stellung einnehmen. Umgekehrt bei denen mit Substituenten 2. Ordnung; in diesem Falle ist die Reaktionsgeschwindigkeit, wenn der Substituent die *m*-Stellung einnimmt, größer als wenn er in der *p*-Stellung sitzt.

4. Die Substituenten 1. Ordnung lassen sich nach der Größe ihres Einflusses auf die Reduktionsgeschwindigkeit des Phenylhydrazins in folgende Reihe ordnen:

$$NH_2 > O{-}C_2H_5 > C_6H_5,\ C_6H_5{-}CH{=}CH > CH_3,\ J > Br,\ Cl.$$

5. Die Ursache des beschleunigenden Einflusses der Substituenten 1. Ordnung ist in dem ungesättigten Zustand des mit dem Kernkohlenstoff verknüpften Atoms zu suchen; je größer seine Ungesättigtkeit ist, desto größer ist die Reduktionsgeschwindigkeit des Hydrazins, und deshalb ist die letztere Eigenschaft ein Maß für die erstere.

6. Es besteht ein Parallelismus zwischen der Reduktionsgeschwindigkeit der Phenylhydrazine und der Substitutionsregel. Substituenten 1. Ordnung erleichtern den Eintritt eines neuen in die 2- oder in die 4-Stellung und erhöhen die Reduktionsgeschwindigkeit, wenn sie die 2- oder 4-Stellung zum Hydrazinrest einnehmen. Die Substituenten auf der linken Seite der obigen Reihe erleichtern den Eintritt eines neuen mehr und erhöhen die Reduktionsgeschwindigkeit mehr als die auf der rechten Seite. Substituenten 2. Ordnung erschweren den Eintritt eines neuen und erniedrigen die Reduktionsgeschwindigkeit; sie leiten den neu Eintretenden in die 3-Stellung und veranlassen eine höhere Reduktionsgeschwindigkeit, wenn er in dieser, als wenn er in der 4-Stellung steht. Erleichterung und Erschwerung der Substitution läuft mit Erhöhung und Erniedrigung der Reduktionsgeschwindigkeit parallel.

Versuchsteil.

Reduktionsgeschwindigkeit der Phenylhydrazine.

Die Versuche wurden in folgender Weise angesetzt:

5 M-M. des betreffenden Phenylhydrazinchlorhydrats wurden mit 75 ccm einer Lösung von 11,3 g Zinnchlorür (50 M-M.) in 75 ccm 3/n-Salzsäure in Erlenmeyer-Kolben von 150 ccm Inhalt gespült und im Wasserdampfstrom erhitzt. Die Kolben wurden durch eine aufgeschliffene Glaskappe, die ein nach unten gebogenes Kapillarrohr trug, verschlossen, durch welche Anordnung das Eindunsten der Lösung verhindert wurde. Nach bestimmter Zeit wurden zwei der Kolben herausgenommen, der Inhalt in Kjeldahl-Destillationskolben gespült, alkalisch gemacht, die Basen überdestilliert, in 50 ccm n/10-Salzsäure aufgefangen und die nicht verbrauchte Säure mit Lackmus als Anzeiger zurückgemessen. — Viele der Amine und Hydrazine scheiden sich bei der Titration aus und stören dadurch den Farbenumschlag empfindlich; es ist deshalb angezeigt, die salzsaure Lösung der übergetriebenen Basen mit 75 ccm neutralem Äther, in welchem sie sich auflösen, zu überschichten.

Die Berechnung der prozentualen Umsetzungen ergibt sich ohne weiteres aus den Angaben der Tabellen.

Für die Berechnung der Geschwindigkeitskoeffizienten ergibt die Umsetzungsgleichung

$$Ar.NH.NH_2 + H_2 = Ar.NH_2 + NH_3,$$

daß es sich bezüglich des Hydrazins um eine Reaktion 1. Ordnung handelt. Hierfür muß die Formel

$$(1) \qquad -\frac{dc}{dt} = k.c$$

gelten, wenn mit c die Konzentration des Phenylhydrazins bezeichnet wird. Der Koeffizient k enthält die als konstant betrachtete Konzentration des Zinnchlorürs, welches ja in großem Überschuß vorhanden ist. Das Integral lautet

$$(2) \qquad k = -\frac{1}{t} \cdot \log \frac{c}{c_0} = \frac{1}{t} \cdot \log \frac{c_0}{c}.$$

c_0 ist die Anfangskonzentration. Da nur das Verhältnis von c_0 und c auftritt, so kommt die Maßeinheit der Konzentration

nicht in Betracht, und es kann einfach mit den in der Tabelle aufgeführten Prozentzahlen des Umsatzes gerechnet werden, so daß also $c_0 = 100\,\%$, $c = \%$ unreduzierter Substanz wird. Die Zeit wird in Tagen gerechnet. Es ergeben sich dann die bei den Tabellen unter k aufgeführten Werte.

Da k gelegentlich nicht konstant ist, sondern einen Gang zeigt, was möglicherweise auf Fehler der Anfangswerte zurückzuführen ist[1]), so wurde auch nach Intervallen berechnet. Hierfür lautet die Integralformel

$$k^1 = \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \log \frac{c_1}{c_2}. \tag{3}$$

Die hiernach berechneten Koeffizienten (vgl. die Tabellen) zeigen natürlich größere Schwankungen, aber der Gang ist geringer. Ihre Mittelwerte sind den anderen vorzuziehen.

Phenylhydrazin.

24	Stunden.	Verbraucht	2,5	ccm	n/10-HCl,	entsprechend	5,0	%	Red.
48	„	„	4,5	„	„	„	9,0	„	„
72	„	„	6,4	„	„	„	12,8	„	„
96	„	„	8,1	„	„	„	16,2	„	„
24	Stunden.	Verbraucht	2,5	ccm	n/10-HCl,	entsprechend	5,0	%	Red.
48	„	„	4,7	„	„	„	9,4	„	„
72	„	„	6,4	„	„	„	12,8	„	„
96	„	„	8,2	„	„	„	16,4	„	„

			Mittelwerte:	k	k^1
24	Stunden	5,0 % Red.		0,022	
48	„	9,2 „	„	0,021	0,020
72	„	12,8 „	„	0,020	0,018
96	„	16,3 „	„	0,020	0,018
			Mittel	0,021	0,019

o-Methylphenylhydrazin.

24	Stunden.	Verbraucht	7,0	ccm	n/10-HCl,	entsprechend	14,0	%	Red,
48	„	„	12,2	„	„	„	24,4	„	„
72	„	„	16,6	„	„	„	33,2	„	„
96	„	„	20,4	„	„	„	40,8	„	„

[1]) Es ist zu beachten, daß bei der hier benutzten Rechnungsweise 1 % Fehler der Konzentration etwa 0,004 Einheiten der Anfangswerte von k entspricht.

24 Stunden.	Verbraucht	7,1	ccm	n/10-HCl,	entsprechend	14,2	%	Red.
48 „	„	12,2	„	„	„	24,4	„	„
72 „	„	16,8	„	„	„	33,6	„	„
96 „	„	20,7	„	„	„	41,4	„	„

	Mittelwerte:	k	k^1
24 Stunden	14,1 % Red.	0,066	
48 „	24,4 „ „	0,056	0,056
72 „	34,4 „ „	0,061	0,061
96 „	41,1 „ „	0,057	0,047
	Mittel	0,060	0,055

m-Methylphenylhydrazin.

24 Stunden.	Verbraucht	2,9	ccm	n/10-HCl,	entsprechend	5,8	%	Red.
48 „	„	5,2	„	„	„	10,4	„	„
72 „	„	7,4	„	„	„	14,8	„	„
96 „	„	9,1	„	„	„	18,2	„	„

24 Stunden.	Verbraucht	3,1	ccm	n/10-HCl,	entsprechend	6,2	%	Red.
48 „	„	3,1	„	„	„	10,6	„	„
72 „	„	7,7	„	„	„	15,4	„	„
96 „	„	9,8	„	„	„	19,6	„	„

	Mittelwerte:	k	k^1
24 Stunden	6,0 % Red.	0,027	
48 „	10,5 „ „	0,024	0,021
72 „	15,1 „ „	0,024	0,023
96 „	18,9 „ „	0,023	0,020
	Mittel	0,024	0,021

p-Methylphenylhydrazin.

24 Stunden.	Verbraucht	5,9	ccm	n/10-HCl,	entsprechend	11,8	%	Red.
48 „	„	10,9	„	„	„	21,8	„	„
72 „	„	14,6	„	„	„	29,2	„	„
96 „	„	18,5	„	„	„	37,0	„	„

24 Stunden.	Verbraucht		ccm	n/10-HCl,	entsprechend		%	Red.
48 „	„	10,9	„	„	„	21,8	„	„
72 „	„	14,6	„	„	„	29,2	„	„
96 „	„	18,8	„	„	„	37,6	„	„

		Mittelwerte:	k	k^1
24 Stunden		11,8 % Red.	0,054	
				0,053
48	„	21,8 „ „	0,054	
				0,037
72	„	29,2 „ „	0,048	
				0,059
96	„	37,3 „ „	0,051	
		Mittel	0,052	0,043

o-Chlorphenylhydrazin.

24 Stunden.		Verbraucht	8,5	ccm	n/10-HCl,	entsprechend	7,0	%	Red.
48	„	„	5,9	„	„	„	11,8	„	„
72	„	„	8,3	„	„	„	16,6	„	„
96	„	„	10,4	„	„	„	20,8	„	„

24 Stunden.		Verbraucht		ccm	n/10-HCl,	entsprechend		%	Red.
48	„	„	5,9	„	„	„	11,8	„	„
72	„	„	8,4	„	„	„	16,8	„	„
96	„	„	10,3	„	„	„	20,6	„	„

24 Stunden.		Verbraucht	4,4	ccm	n/10-HCl,	entsprechend	8,8	%	Red.
48	„	„	7,0	„	„	„	14,0	„	„
72	„	„	8,5	„	„	„	17,0	„	„
96	„	„	10,4	„	„	„	20,8	„	„

24 Stunden.		Verbraucht	4,6	ccm	n/10-HCl,	entsprechend	9,2	%	Red.
48	„	„	7,0	„	„	„	14,9	„	„
72	„	„	8,4	„	„	„	16,8	„	„
96	„	„	10,4	„	„	„	20,8	„	„

Da die beiden letzten Werte von 24 und von 48 Stunden vollständig herausfallen, sind sie bei der Berechnung der Mittelwerte nicht berücksichtigt worden.

		Mittelwerte:	k	k^1
24 Stunden		7,0 % Red.	0,031	
				0,023
48	„	11,8 „ „	0,027	
				0,026
72	„	16,8 „ „	0,027	
				0,021
96	„	20,8 „ „	0,025	
		Mittel	0,027	0,023

m-Chlorphenylhydrazin.

24 Stunden.		Verbraucht	2,2	ccm	n/10-HCl,	entsprechend	4,4	%	Red.
48	„	„	3,6	„	„	„	7,2	„	„
72	„	„	4,9	„	„	„	9,8	„	„
96	„	„	6,2	„	„	„	12,4	„	„

24	Stunden.	Verbraucht	2,2	ccm	n/10-HCl,	entsprechend	4,4	%	Red.
48	„	„	3,6	„	„	„	7,2	„	„
72	„	„	5,1	„	„	„	10,2	„	„
96	„	„	6,4	„	„	„	12,8	„	„

24	Stunden.	Verbraucht	2,3	ccm	n/10-HCl,	entsprechend	4,6	%	Red.
48	„	„	3,6	„	„	„	7,2	„	„
72	„	„	5,0	„	„	„	10,0	„	„
96	„	„	6,0	„	„	„	12,0	„	„

24	Stunden.	Verbraucht	2,3	ccm	n/10-HCl,	entsprechend	4,6	%	Red.
48	„	„	3,7	„	„	„	7,4	„	„
72	„	„	4,8	„	„	„	9,6	„	„
96	„	„	6,0	„	„	„	12,0	„	„

Mittelwerte:			k	k^1
24	Stunden	4,5 % Red.	0,020	0,012
48	„	7,2 „ „	0,016	0,013
72	„	9,9 „ „	0,015	0,012
96	„	12,3 „ „	0,014	
		Mittel	0,016	0,012

p-Chlorphenylhydrazin.

24	Stunden.	Verbraucht	2,9	ccm	n/10-HCl,	entsprechend	5,8	%	Red.
48	„	„	4,9	„	„	„	9,8	„	„
72	„	„	7,0	„	„	„	14,0	„	„
96	„	„	9,0	„	„	„	18,0	„	„

24	Stunden.	Verbraucht	2,9	ccm	n/10-HCl,	entsprechend	5,8	%	Red.
48	„	„	4,9	„	„	„	9,8	„	„
72	„	„	7,1	„	„	„	14,2	„	„
96	„	„	8,8	„	„	„	17,6	„	„

Mittelwerte:			k	k^1
24	Stunden	5,8 % Red.	0,026	0,019
48	„	9,8 „ „	0,023	0,021
72	„	14,1 „ „	0,022	0,019
96	„	17,8 „ „	0,021	
		Mittel	0,023	0,020

o-Bromphenylhydrazin.

24	Stunden.	Verbraucht	4,8	ccm	n/10-HCl,	entsprechend	8,6	%	Red.
48	„	„	6,4	„	„	„	12,8	„	„
72	„	„	7,8	„	„	„	15,6	„	„
96	„	„	9,5	„	„	„	19,0	„	„

24	Stunden.	Verbraucht	4,3	ccm	n/10-HCl,	entsprechend	8,6	%	Red.
48	„	„	6,5	„	„	„	13,0	„	„
72	„	„	7,7	„	„	„	15,4	„	„
96	„	„	9,3	„	„	„	18,6	„	„

Mittelwerte:			k	k^1
24	Stunden	8,6 % Red.	0,039	
				0,021
48	„	12,9 „ „	0,030	
				0,013
72	„	15,5 „ „	0,024	
				0,018
96	„	18,8 „ „	0,023	
			Mittel	0,017

m-Bromphenylhydrazin.

24	Stunden.	Verbraucht	2,5	ccm	n/10-HCl,	entsprechend	5,0	%	Red.
48	„	„	3,7	„	„	„	7,4	„	„
72	„	„	5,1	„	„	„	10,2	„	„
96	„	„	6,5	„	„	„	13,0	„	„

24	Stunden.	Verbraucht	2,2	ccm	n/10-HCl,	entsprechend	4,4	%	Red.
48	„	„	3,7	„	„	„	7,4	„	„
72	„	„	—	„	„	„	—	„	„
96	„	„	6,4	„	„	„	12,8	„	„

24	Stunden.	Verbraucht	2,3	ccm	n/10-HCl,	entsprechend	4,6	%	Red.
48	„	„	3,9	„	„	„	7,8	„	„
72	„	„	4,9	„	„	„	9,8	„	„
96	„	„	6,2	„	„	„	12,4	„	„

24	Stunden.	Verbraucht	2,3	ccm	n/10-HCl,	entsprechend	4,6	%	Red.
48	„	„	3,8	„	„	„	7,6	„	„
72	„	„	5,0	„	„	„	10,0	„	„
96	„	„	6,3	„	„	„	12,6	„	„

Mittelwerte:			k	k^1
24	Stunden	4,7 % Red.	0,021	
				0,013
48	„	7,6 „ „	0,017	
				0,012
72	„	10,0 „ „	0,016	
				0,013
96	„	12,7 „ „	0,015	
			Mittel	0,013

p-Bromphenylhydrazin.

24	Stunden.	Verbraucht	3,0	ccm	n/10-HCl,	entsprechend	6,0	%	Red.
48	„	„	4,9	„	„	„	9,8	„	„
72	„	„	6,5	„	„	„	13,0	„	„
96	„	„	8,3	„	„	„	16,6	„	„

24 Stunden.	Verbraucht	2,9	ccm	n/10-HCl,	entsprechend	5,8	%	Red.
48 „	„	4,8	„	„	„	9,6	„	„
72 „	„	6,7	„	„	„	13,4	„	„
96 „	„	8,4	„	„	„	16,8	„	„

	Mittelwerte:	k	k^1
24 Stunden	5,9 % Red.	0,026	
48 „	9,7 „ „	0,022	0,018
72 „	13,2 „ „	0,020	0,017
96 „	16,7 „ „	0,020	0,018
	Mittel	0,022	0,018

o-Jodphenylhydrazin.

24 Stunden.	Verbraucht	5,7	ccm	n/10-HCl,	entsprechend	11,4	%	Red.
48 „	„	11,0	„	„	„	22,0	„	„
72 „	„	15,5	„	„	„	31,0	„	„
96 „	„	18,9	„	„	„	37,8	„	„
24 Stunden.	Verbraucht	5,6	ccm	n/10-HCl,	entsprechend	11,2	%	Red.
48 „	„	11,1	„	„	„	22,2	„	„
72 „	„	15,6	„	„	„	31,2	„	„
96 „	„	19,2	„	„	„	38,4	„	„

	Mittelwerte:	k	k^1
24 Stunden	11,3 % Red.	0,052	
48 „	22,1 „ „	0,054	0,056
72 „	31,1 „ „	0,054	0,054
96 „	38,1 „ „	0,052	0,046
	Mittel	0,053	0,052

m-Jodphenylhydrazin.

24 Stunden.	Verbraucht	3,0	ccm	n/10-HCl,	entsprechend	6,0	%	Red.
48 „	„	4,7	„	„	„	9,4	„	„
72 „	„	6,1	„	„	„	12,2	„	„
96 „	„	7,3	„	„	„	14,6	„	„
24 Stunden.	Verbraucht	2,9	ccm	n/10-HCl,	entsprechend	5,8	%	Red.
48 „	„	4,7	„	„	„	9,4	„	„
72 „	„	6,1	„	„	„	12,2	„	„
96 „	„	7,3	„	„	„	14,6	„	„

	Mittelwerte:	k	k^1
24 Stunden	5,9 % Red.	0,026	
48 „	9,4 „ „	0,022	0,017
72 „	12,2 „ „	0,019	0,013
96 „	14,6 „ „	0,018	0,012
	Mittel		0,014

p-Jodphenylhydrazin.

24	Stunden.	Verbraucht	7,2	ccm	n/10-HCl,	entsprechend	14,4	%	Red.
48	„	„	12,4	„	„	„	24,8	„	„
72	„	„	16,7	„	„	„	33,4	„	„
96	„	„	21,7	„	„	„	43,4	„	„

24	Stunden.	Verbraucht	7,1	ccm	n/10-HCl,	entsprechend	14,2	%	Red.
38	„	„	12,4	„	„	„	24,8	„	„
72	„	„	16,1	„	„	„	32,2	„	„
96	„	„	21,3	„	„	„	42,6	„	„

Mittelwerte:			k	k^1
24	Stunden	14,3 % Red.	0,067	0,057
48	„	24,8 „ „	0,062	0,049
72	„	32,8 „ „	0,058	0,051
96	„	43,0 „ „	0,061	
		Mittel	0,062	0,052

m-Hydrazinobenzoesäure.

24	Stunden.	Verbraucht	2,7	ccm	n/10-HCl,	entsprechend	5,4	%	Red.
48	„	„	3,8	„	„	„	7,6	„	„
72	„	„	5,1	„	„	„	10,2	„	„
96	„	„	6,4	„	„	„	12,8	„	„

24	Stunden.	Verbraucht	2,7	ccm	n/10-HCl,	entsprechend	5,4	%	Red.
48	„	„	3,9	„	„	„	7,8	„	„
72	„	„	5,2	„	„	„	10,4	„	„
96	„	„	6,2	„	„	„	12,4	„	„

Mittelwerte:			k	k^1
24	Stunden	5,4 % Red.	0,024	0,011
48	„	7,7 „ „	0,018	0,011
72	„	10,1 „ „	0,016	0,012
96	„	12,6 „ „	0,015	
			Mittel	0,0011

p-Hydrazinobenzoesäure.

24	Stunden.	Verbraucht	1,8	ccm	n/10-HCl,	entsprechend	3,6	%	Red.
48	„	„	2,7	„	„	„	5,4	„	„
72	„	„	3,5	„	„	„	7,0	„	„
96	„	„	4,2	„	„	„	8,4	„	„

24 Stunden.	Verbraucht	1,5	ccm	n/10-HCl,	entsprechend	3,0	%	Red.
48 „	„	2,7	„	„	„	5,2	„	„
72 „	„	3,4	„	„	„	6,8	„	„
96 „	„	4,3	„	„	„	8,6	„	„

Mittelwerte:		k	k^1
24 Stunden	3,3 % Red.	0,015	
48 „	5,3 „ „	0,012	0,009
72 „	6,9 „ „	0,010	0,007
96 „	8,5 „ „	0,013	0,008
		Mittel	0,008

Phenylhydrazin-*m*-sulfosäure.

24 Stunden.	Verbraucht	2,4	ccm	n/10-HCl,	entsprechend	4,8	%	Red.
48 „	„	3,5	„	„	„	7,0	„	„
72 „	„	4,6	„	„	„	9,2	„	„
96 „	„	5,6	„	„	„	11,2	„	„
24 Stunden.	Verbraucht	2,4	ccm	n/10-HCl,	entsprechend	4,8	%	Red.
48 „	„	3,5	„	„	„	7,0	„	„
72 „	„	4,6	„	„	„	9,2	„	„
96 „	„	5,6	„	„	„	11,2	„	„

Mittelwerte:		k	k^1
24 Stunden	4,8 % Red.	0,021	
48 „	7,0 „ „	0,016	0,010
72 „	9,2 „ „	0,014	0,011
96 „	11,2 „ „	0,013	0,010
		Mittel	0,011

Phenylhydrazin-*p*-sulfosäure.

24 Stunden.	Verbraucht	1,9	ccm	n/10-HCl,	entsprechend	3,8	%	Red.
48 „	„	3,1	„	„	„	6,2	„	„
72 „	„	3,8	„	„	„	7,6	„	„
96 „	„	4,6	„	„	„	9,2	„	„
24 Stunden.	Verbraucht	2,1	ccm	n/10-HCl,	entsprechend	4,2	%	Red.
48 „	„	3,0	„	„	„	6,0	„	„
72 „	„	3,8	„	„	„	7,6	„	„
96 „	„	4,6	„	„	„	9,2	„	„

Mittelwerte:		k	k^1
24 Stunden	4,0 % Red.	0,018	
48 „	6,1 „ „	0,012	0,005
72 „	7,6 „ „	0,011	0,011
96 „	9,2 „ „	0,011	0,010
		Mittel	0,009

Umsetzungsgeschwindigkeit der Benzylchloride mit Natriumäthylat.

5 M-M. des Benzylchlorids und 5 M-M. Natriumäthylat wurden in absolutem Alkohol zu 75 ccm gelöst, die Mischung eine bestimmte Zeit bei 30° stehen gelassen und dann die Menge des verschwundenen Äthylats durch Titration mit n/10-Salzsäure, unter Benutzung von Phenolphtalein als Anzeiger, ermittelt.

Für die Einwirkung der Benzylchloride auf Natriumäthylat gilt folgende Umsetzungsgleichung:

$$Ar.CH_2.Cl + Na.O.C_2H_5 = Ar.CH_2.O.C_2H_5 + NaCl.$$

Es ist also, falls Störungen ausgeschlossen sind, eine Reaktion 2. Ordnung anzunehmen und zwar, wie aus der Beschreibung der Versuche hervorgeht, eine solche mit gleichen Anfangskonzentrationen. Wenn mit c die Konzentration in Mol pro Liter und mit c_0 deren Anfangswert bezeichnet wird, sollte die Differentialformel

$$(1) \qquad -\frac{dc}{dt} = k.c^2$$

und ihr entsprechend die Integralformel

$$(2) \qquad k = \frac{1}{t} \cdot \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0}\right) = \frac{1}{t} \cdot \frac{c_0 - c}{c_0 . c}$$

gelten.

Die Berechnung gestaltet sich sehr einfach bei Verwendung der in den Tabellen angegebenen Umsatzbruchteile. Werden diese mit p bezeichnet, so ergibt sich

$$(3) \qquad k = \frac{1}{t} \cdot \frac{p}{1-p} \cdot \frac{1}{c_0}.$$

Die Rechnung mit Intervallen, die hier ebenfalls durchgeführt wurde, folgt den Formeln

$$(4) \qquad k^1 = \frac{1}{t_1 - t_2}\left(\frac{1}{c_1} - \frac{1}{c_2}\right),$$

$$(5) \qquad k^1 = \frac{1}{t_1 - t_2} \cdot \frac{p_1 - p_2}{(1-p_1)(1-p_2)} \cdot \frac{1}{c_0}.$$

Für c_0 ergibt sich aus den angeführten Zahlen 0,0667 Mol pro Liter; die Zeit wurde wie vorher auch in Tagen gerechnet.

Benzylchlorid.

6	Stunden.	Verbraucht	5,4	ccm	n/10-Äthylatlsg.,	entspr.	10,8	%	Umsetz.
12	„	„	9,3	„	„	„	18,6	„	„
18	„	„	12,1	„	„	„	25,2	„	„
24	„	„	15,3	„	„	„	30,6	„	„

6	Stunden.	Verbraucht	5,4	ccm	n/10-Äthylatlsg.,	entspr.	10,8	%	Umsetz.
12	„	„	9,3	„	„	„	18,6	„	„
18	„	„	12,6	„	„	„	25,2	„	„
24	„	„	15,3	„	„	„	30,6	„	„

Mittelwerte:				k	k^1
6	Stunden	10,8 %	Umsetz.	7,28	
12	„	18,6	„ „	6,88	6,45
18	„	25,2	„ „	6,74	6,51
24	„	30,6	„ „	6,66	6,25
				Mittel	6,40

o-Methylbenzylchlorid.

6	Stunden.	Verbraucht	10,6	ccm	n/10-Äthylatlsg.,	entspr.	21,2	%	Umsetz.
12	„	„	17,5	„	„	„	35,0	„	„
18	„	„	22,2	„	„	„	44,4	„	„
24	„	„	26,0	„	„	„	52,0	„	„

6	Stunden.	Verbraucht	10,7	ccm	n/10-Äthylatlsg.,	entspr.	21,4	%	Umsetz.
12	„	„	17,6	„	„	„	35,2	„	„
18	„	„	22,2	„	„	„	44,4	„	„
24	„	„	26,0	„	„	„	52,0	„	„

Mittelwerte:				k	k^1
6	Stunden	21,3 %	Umsetz.	16,2	
12	„	35,1	„ „	16,2	16,0
18	„	44,4	„ „	16,0	15,4
24	„	52,0	„ „	16,3	17,1
				Mittel	16,2

m-Methylbenzylchlorid.

6	Stunden.	Verbraucht	5,5	ccm	n/10-Äthylatlsg.,	entspr.	11,0	%	Umsetz.
12	„	„	9,7	„	„	„	19,4	„	„
18	„	„	13,2	„	„	„	26,4	„	„
24	„	„	16,2	„	„	„	32,4	„	„

6 Stunden.	Verbraucht	5,4	ccm	n/10-Äthylatlsg.,	entspr.	10,8	%	Umsetz.
12 „	„	9,7	„	„	„	19,4	„	„
18 „	„	13,3	„	„	„	26,6	„	„
24 „	„	16,2	„	„	„	32,4	„	„

Mittelwerte:			k	k^1
6 Stunden	10,9 %	Umsetz.	7,35	7,09
12 „	19,4 „	„	7,21	7,20
18 „	26,5 „	„	7,22	7,13
24 „	32,4 „	„	7,18	
			Mittel	7,14

p-Methylbenzylchlorid.

6 Stunden.	Verbraucht	7,4	ccm	n/10-Äthylatlsg.,	entspr.	14,8	%	Umsetz.
12 „	„	12,9	„	„	„	25,8	„	„
18 „	„	16,8	„	„	„	33,6	„	„
24 „	„	20,3	„	„	„	40,6	„	„
6 Stunden.	Verbraucht	7,6	ccm	n/10-Äthylatlsg.,	entspr.	15,2	%	Umsetz.
12 „	„	13,0	„	„	„	26,0	„	„
18 „	„	17,0	„	„	„	34,0	„	„
24 „	„	20,3	„	„	„	40,6	„	„

Mittelwerte:			k	k^1
6 Stunden	15,0 %	Umsetz.	10,6	10,4
12 „	25,9 „	„	10,5	9,7
18 „	33,8 „	„	10,2	10,2
24 „	40,5 „	„	10,2	
			Mittel	10,1

Umsetzungsgeschwindigkeit der Phenylacetate mit Natriumäthylat.

5 M-M. Acetat und 5 M-M. Natriumäthylat wurden zu 75 ccm in absolutem Alkohol gelöst, die Mischung bei 30° bestimmte Zeit stehen gelassen und dann das noch vorhandene Äthylat durch Titration mit n/10-Salzsäure ermittelt.

Wenn in diesem Falle, wie im theoretischen Teil angenommen wird, eine einfache Verseifung vorliegt, so müssen dieselben Formeln gelten, die für die Umsetzung der Benzylchloride aufgestellt worden sind.

Die Berechnung zeigt, daß die Formeln nicht erfüllt werden, daß vielmehr ein unzweifelhafter Gang vorhanden ist,

auch für die Werte von k^1. Es muß demnach angenommen werden, daß hier eine Verwicklung vorliegt, wie auch im theoretischen Teil angedeutet wurde. Wenn in der Tat, wie dort vermutet, das gebildete Phenol in eine neue Reaktion mit dem unverbrauchten Natriumäthylat eintritt, so muß dessen Menge rascher abnehmen, als durch die Verseifungsreaktion allein. Es bleibt also für die Verseifung nur eine zunehmende zu kleine Äthylatmenge übrig, während das Phenolat in der Analyse scheinbar auch als Äthylat bestimmt wird. Die Konzentrationsabnahme des Äthylats wird deshalb geringer gefunden als sie tatsächlich ist, und dies bedeutet eine Abnahme der so berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten, was ja auch in der Tat gefunden wurde. Indessen soll hiermit nicht bestimmt behauptet werden, daß der Gang der Konstanten wirklich dieser Nebenreaktion zugeschrieben werden muß.

Phenylacetat.

6	Stunden.	Verbraucht	2,1	ccm	n/10-Äthylatlsg.,	entspr.	4,2	%	Vers.
12	„	„	3,6	„	„	„	7,2	„	„
18	„	„	4,7	„	„	„	9,4	„	„
24	„	„	5,5	„	„	„	11,0	„	„

6	Stunden.	Verbraucht	2,1	ccm	n/10-Äthylatlsg.,	entspr.	4,2	%	Vers.
12	„	„	3,6	„	„	„	7,2	„	„
18	„	„	—	„	„	„	—	„	„
24	„	„	5,6	„	„	„	11,2	„	„

	Mittelwerte:		k	k^1
6	Stunden	4,2 % Vers.	2,62	2,02
12	„	7,2 „ „	2,32	1,57
18	„	9,4 „ „	2,07	1,26
24	„	11,1 „ „	1,88	

o-Kresylacetat.

12	Stunden.	Verbraucht	9,6	ccm	n/10-Äthylatlsg.,	entspr.	19,2	%	Vers.
24	„	„	14,2	„	„	„	28,4	„	„
36	„	„	16,8	„	„	„	33,6	„	„
48	„	„	19,1	„	„	„	38,2	„	„

12	Stunden.	Verbraucht	9,6	ccm	n/10-Äthylatlsg.,	entspr.	19,2	%	Vers.
24	„	„	14,4	„	„	„	28,8	„	„
36	„	„	17,3	„	„	„	34,6	„	„
48	„	„	19,1	„	„	„	38,2	„	„

Mittelwerte:			k	k^1
12 Stunden	19,2 %	Vers.	7,13	4,18
24 „	28,6 „	„	6,02	3,51
36 „	34,1 „	„	5,12	3,02
48 „	38,2 „	„	4,65	

m-Kresylacetat.

12 Stunden.	Verbraucht	4,6	ccm	n/10-Äthylatlsg.,	entspr.	9,2 %	Vers.
24 „	„	6,9	„	„	„	13,8 „	„
36 „	„	8,6	„	„	„	17,2 „	„
48 „	„	10,4	„	„	„	20,8 „	„

12 Stunden.	Verbraucht	4,6	ccm	n/10-Äthylatlsg.,	entspr.	9,2 %	Vers.
24 „	„	6,9	„	„	„	13,8 „	„
36 „	„	8,6	„	„	„	17,2 „	„
48 „	„	10,4	„	„	„	20,8 „	„

Mittelwerte:			k	k^1
12 Stunden	9,2 %	Vers.	3,04	1,76
24 „	13,8 „	„	2,40	1,43
36 „	17,2 „	„	2,08	1,65
48 „	20,8 „	„	1,97	

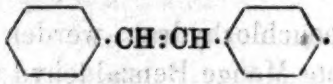
p-Kresylacetat.

12 Stunden.	Verbraucht	6,3	ccm	n/10-Äthylatlsg.,	entspr.	12,6 %	Vers.
24 „	„	10,1	„	„	„	20,2 „	„
36 „	„	12,0	„	„	„	24,0 „	„
48 „	„	14,0	„	„	„	28,0 „	„

12 Stunden.	Verbraucht	6,3	ccm	n/10-Äthylatlsg.,	entspr.	12,6 %	Vers.
24 „	„	10,1	„	„	„	20,2 „	„
36 „	„	12,1	„	„	„	24,2 „	„
48 „	„	14,0	„	„	„	28,0 „	„

Mittelwerte:			k	k^1
12 Stunden	12,6 %	Vers.	4,33	3,27
24 „	20,2 „	„	3,85	1,93
36 „	24,1 „	„	3,12	2,14
48 „	28,0 „	„	2,92	

4-Hydrazino-stilben-chlorhydrat,



10 g 4-Aminostilbenchlorhydrat werden mit 100 ccm halbverdünnter Salzsäure fein zerrieben, die Aufschlämmung in einen kleinen Filtrierstutzen gespült und langsam, innerhalb 5 Stunden, unter fortwährendem Rühren und Kühlen eine Lösung der berechneten Menge Natriumnitrit in 20 ccm Wasser hinfließen gelassen. Am besten wird die Temperatur auf +5—6° gehalten und das Zutropfen der Natriumnitritlösung öfters unterbrochen, bis die Salpetrigsäurereaktion wieder verschwunden ist. Die am Anfang farblose Aufschlämmung färbt sich zunächst hellgelb und nimmt am Schlusse eine rote Farbe an; eine klare Diazolösung wird nicht erhalten. Die Stilbendiazoniumchloridlösung wird nun unter sehr guter Kühlung — die Temperatur darf −8° nicht übersteigen — sehr langsam unter fortwährendem Rühren in eine Lösung von 60 g Zinnchlorür in 60 ccm konzentrierter Salzsäure eingetragen, dann noch 2 Stunden gerührt und schließlich ohne Kühlung stehen gelassen. Die rote Diazoniumlösung wird hierbei farblos, und es scheidet sich ein farbloser, krystalliner Niederschlag ab. Dieser wird abgesaugt, mit 2/n-Salzsäure gewaschen und im Vakuumexsiccator über Kali und Schwefelsäure getrocknet. Fast farblose, krystalline Masse; Ausbeute 10 g, entsprechend 94% der berechneten.

Aus Methylalkohol farblose, perlmutterglänzende Blättchen, die bei 254° unter Schwarfärbung schmelzen. Beim Aufbewahren zersetzt sich der Körper allmählich unter Braunfärbung; er ist sehr schwer löslich in Wasser.

0,1980 g gaben 20,0 ccm N bei 16° und 748 mm.
0,2167 g gaben 21,7 ccm N bei 16° und 750 mm.
0,1347 g gaben 0,0781 g AgCl.
0,1752 g gaben 0,1008 g AgCl.

Berechnet für $C_{14}H_{13}N_2Cl$:		Gefunden:	
N	11,36	11,47	11,40 %
Cl	14,38	14,34	14,22 „ .

Benzyliden-4-hydrazino-stilben,
$C_6H_5.CH{:}CH.C_6H_4.NH.N{:}CH.C_6H_5$.

10 g 4-Hydrazinostilbenchlorhydrat werden in Methylalkohol gelöst, die berechnete Menge Benzaldehyd und Natriumacetatlösung hinzugefügt und tüchtig umgeschüttelt. Die Benzylidenverbindung fällt nach kurzer Zeit als hellgelber, krystalliner Niederschlag aus. Ausbeute entsprechend 90% der berechneten. Aus Eisessig gelbes, krystallines Pulver, welches bei 208° unter Gasentwicklung schmilzt. Sehr schwer oder unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

0,1823 g gaben 15,2 ccm N bei 16° und 748 mm.
0,1906 g gaben 15,8 ccm N bei 16° und 748 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{18}N_2$:		Gefunden:	
N	9,40	9,52	9,47 %.

Dibenzoyl-4-hydrazino-stilben,
$C_6H_5.CH{:}CH.C_6H_4.N(CO.C_6H_5).NH.CO.C_6H_5$.

2,47 g (10 M-M.) 4-Hydrazinostilbenchlorhydrat, 2,9 g Benzoylchlorid (20 M-M.) und 50 ccm Benzol werden so lange zum Sieden erhitzt, bis die Chlorwasserstoffentwicklung aufgehört hat, was nach ungefähr 30 Stunden der Fall ist. Die klare Benzollösung wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Sehr feine, farblose Blättchen, die bei 195° schmelzen. Ausbeute 2,8 g. Verhältnismäßig leicht löslich in siedendem Alkohol.

0,2000 g gaben 11,7 ccm N bei 17° und 751 mm.
0,2119 g gaben 12,5 ccm N bei 17° und 751 mm.

Berechnet für $C_{28}H_{22}O_2N_2$:		Gefunden:	
N	6,65	6,70	6,81 %.

Verhalten beim Kochen mit Salzsäure.

1. Bestimmung der Spaltungsprodukte.

30 g 4-Hydrazinostilbenchlorhydrat wurden mit 1200 ccm 2/n-Salzsäure 45 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt; das Chlorhydrat ging nur zum Teil in Lösung, und auch nach 45 stündigem Kochen waren noch erhebliche Mengen

krystalliner Massen ungelöst vorhanden; die Flüssigkeit war tief braunrot gefärbt, und im Kühler hatte sich eine farblose, krystalline Masse festgesetzt.

Nach dem Erkalten wurde der krystalline Niederschlag abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen und getrocknet. Gelbe, krystalline Masse, Ausbeute 18,8 g. Aus Alkohol fast farblose Blättchen, die bei 245° schmolzen.

0,2200 g gaben 12,2 ccm N bei 21° und 751 mm.
0,2162 g gaben 11,6 ccm N bei 21° und 751 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{14}NCl$:		Gefunden:	
N	6,06	6,00	5,92 %.

Wie die Analyse und auch der Schmelzpunkt zeigen, liegt 4-Aminostilbenchlorhydrat vor.

Das Filtrat wurde auf $^1/_4$ seines Volumens eingedampft, unter Kühlung alkalisch gemacht und ausgeäthert. Der beim Verdampfen des Äthers hinterbleibende dunkle Rückstand wurde auf dem Wasserbade längere Zeit mit verdünnter Salzsäure behandelt, von etwas Ungelöstem abfiltriert und der beim Erkalten ausfallende Niederschlag aus Alkohol umkrystallisiert. Gelbliche Blättchen.

0,1839 g gaben 10,5 ccm N bei 20° und 748 mm.
0,2162 g gaben 12,2 ccm N bei 21° und 750 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{14}NCl$:		Gefunden:	
N	6,06	6,40	6,31 %.

Wie die Analyse zeigt, liegt ebenfalls 4-Aminostilbenchlorhydrat vor.

Die ausgeätherte alkalische Flüssigkeit wurde angesäuert, eingeengt, in einem Kjeldahl-Destillationsapparat alkalisch gemacht und überdestilliert. Das Destillat wurde in 2/n-Salzsäure aufgefangen und die Lösung zur Trockne eingedampft, wobei eine farblose, krystalline Masse zurückblieb. Etwas der Masse wurde in wenig Wasser gelöst und mit konzentrierter Kalilauge versetzt, wobei sofort heftiger Geruch nach Ammoniak auftrat. Ein anderer Teil wurde in das platinchlorwasserstoffsaure Salz verwandelt. Gelber, krystalliner Niederschlag.

0,2137 g gaben 0,0918 g Pt.

Berechnet für $(NH_4)_2PtCl_6$:		Gefunden:
Pt	43,96	43,86 %.

Es entsteht also bei der Säurezersetzung des 4-Hydrazinostilbens auch Ammoniak.

Die weiter oben erwähnte im Kühler befindliche krystalline Masse wurde mit Äther herausgelöst, der Äther verdampft und der Rückstand, welcher bei 119—120° schmolz, zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Farblose Blättchen, die bei 123° schmolzen; der Schmelzpunkt des Stilbens liegt bei 124°; ein Mischschmelzpunkt mit reinem Stilben zeigte keine Erniedrigung.

0,1347 g gaben 0,4590 g CO_2 und 0,0817 g H_2O.
0,1511 g gaben 0,5158 g CO_2 und 0,0911 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{12}$:		Gefunden:	
C	93,33	92,93	93,14 %
H	6,67	6,78	6,80 „ .

Wie der Schmelzpunkt und die Analyse zeigen, liegt Stilben vor.

In einem besonderen Versuche wurde 4-Hydrazinostilbenchlorhydrat mit 2/n-Salzsäure in einem Kohlendioxydstrom zum Sieden erhitzt und die entweichenden Gase in einem Schiffschen Apparat über Kalilauge aufgefangen. Das angesammelte Gas war nicht brennbar und zeigte beim Schütteln mit alkalischer Natriumhydrosulfitlösung keine Volumenverminderung; es lag also Stickstoff vor.

Beim Kochen von 4-Hydrazinostilben mit Salzsäure entstehen also 4-Aminostilben, Stilben, Ammoniak und Stickstoff.

2. Bestimmung der Menge des Ammoniaks.

0,4920 g (2 M-M.) 4-Hydrazinostilbenchlorhydrat wurden mit 75 ccm 2/n-Salzsäure zum Sieden erhitzt, nach einer bestimmten Zeit die Flüssigkeit in einen Kjeldahl-Destillationsapparat übergespült, alkalisch gemacht, überdestilliert und in 50 ccm n/10-Salzsäure aufgefangen und die nicht verbrauchte Salzsäure mit Lackmus als Anzeiger zurückgemessen.

Die Resultate sind unter der Annahme berechnet, daß 1 Mol. Hydrazinostilben 1 Mol. Ammoniak liefert.

1.	1 Stunde.	Verbraucht	1,4	ccm	n/10-HCl,	entspr.	7,0	%	Zersetzung.
2.	2 Stunden.	„	2,6	„	„	„	13,0	„	„
3.	4 „	„	4,5	„	„	„	22,5	„	„
4.	8 „	„	7,7	„	„	„	38,5	„	„
5.	16 „	„	12,5	„	„	„	62,5	„	„
6.	48 „	„	13,3	„	„	„	65,2	„	„

Da bei 16 und bei 48 Stunden nur ein geringer Unterschied in der Menge des gebildeten Ammoniaks vorhanden ist, darf man annehmen, daß nach ungefähr 20stündigem Kochen die Zersetzung des 4-Hydrazinostilbens beendet ist. Ungefähr 65% des 4-Hydrazinostilbens zerfallen in 4-Aminostilben und Ammoniak, der Rest in Stilben und Stickstoff.

4-Hydrazinodiphenyl: Verhalten beim Kochen mit Salzsäure.

1. Bestimmung der Spaltungsprodukte.

20 g 4-Hydrazinodiphenyl wurden mit 600 ccm 2/n-Salzsäure 46 Stunden lang zum Sieden erhitzt; nach dieser Zeit war alles mit gelber Farbe in Lösung gegangen; beim Erkalten schieden sich reichliche Mengen farbloser Blättchen aus; abgesaugt, mit konzentrierter Salzsäure gewaschen und getrocknet.

0,2018 g gaben 12,6 ccm N bei 25° und 758 mm.
0,1924 g gaben 12,1 ccm N bei 25° und 758 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{12}NCl$:		Gefunden:	
N	6,81	6,94	6,98 %.

Nach der Analyse liegt 4-Aminodiphenylchlorhydrat vor.

Das Filtrat vom 4-Aminodiphenylchlorhydrat wurde stark eingeengt, in einen Kjeldahl-Destillationskolben gegeben, alkalisch gemacht, die Basen überdestilliert, in 2/n-Salzsäure aufgefangen und zur Trockne eingedampft. Der farblose Rückstand wurde zur Entfernung von alkohollöslichen Salzen mit absolutem Alkohol ausgekocht und ein Teil des alkoholunlöslichen Rückstandes in das platinchlorwasserstoffsaure Salz verwandelt.

0,1476 g gaben 0,0648 g Pt.

Berechnet für $(NH_4)_2PtCl_6$:		Gefunden:
Pt	43,96	43,90 %.

Unter den Säurespaltungsprodukten des 4-Hydrazinodiphenyls findet sich also auch Ammoniak.

Diphenyl konnte nicht nachgewiesen werden.

In einem besonderen Versuche wurden 1 g 4-Hydrazinodiphenylchlorhydrat mit 75 ccm 2/n-Salzsäure 4 Stunden lang im Kohlendioxydstrom zum Sieden erhitzt und die entweichenden Gase in einem Schiffschen Apparat über Kalilauge auf-

gefangen. Es sammelte sich keine Gasblase an. Stickstoff entsteht also beim Kochen von 4-Hydrazinodiphenyl mit Salzsäure nicht.

Beim Kochen von 4-Hydrazinodiphenyl mit Salzsäure entstehen als Zersetzungsprodukte nur 4-Aminodiphenyl und Ammoniak.

2. Bestimmung der Menge des Ammoniaks.

Die Versuche wurden ebenso durchgeführt wie beim 4-Hydrazinostilben; angewandt 0,4413 g (2 M-M.) 4-Hydrazinodiphenylchlorhydrat und 75 ccm 2/n-Salzsäure.

1.	4	Stunden.	Verbraucht	2,2	ccm	n/10-HCl,	entspr.	11,0	%	Zersetzung.
2.	8	„	„	4,2	„	„	„	21,0	„	„
3.	16	„	„	7,8	„	„	„	39,0	„	„
4.	24	„	„	10,7	„	„	„	53,5	„	„
5.	48	„	„	14,9	„	„	„	74,5	„	„
6.	72	„	„	17,1	„	„	„	85,5	„	„
7.	96	„	„	17,5	„	„	„	87,5	„	„

Bestimmung der Reduktionsgeschwindigkeit.

0,4413 g 4-Hydrazinodiphenylchlorhydrat (2 M-M.) wurden mit 75 ccm 2/n-Salzsäure und 15 ccm Zinnchlorürlösung (100 g Zinnchlorür auf 250 ccm in 2/n-Salzsäure) verschiedene Zeiten auf 100° erhitzt und in der früher geschilderten Weise das gebildete Ammoniak bestimmt.

1	Stunde.	Verbraucht	0,6	ccm	n/10-HCl,	entsprechend	3,0	%	Red.
2	Stunden.	„	1,0	„	„	„	5,0	„	„
4	„	„	1,9	„	„	„	9,5	„	„
8	„	„	3,5	„	„	„	17,5	„	„
16	„	„	6,3	„	„	„	31,5	„	„
24	„	„	8,0	„	„	„	40,0	„	„
48	„	„	12,7	„	„	„	63,5	„	„
72	„	„	16,0	„	„	„	80,0	„	„
96	„	„	18,5	„	„	„	92,5	„	„
120	„	„	19,7	„	„	„	98,5	„	„

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

150. Über die quantitative Analyse von Vanadinverbindungen mittels Tetrachlorkohlenstoff;

von

Paul Jannasch und **Henry E. Harwood.**

(Eingegangen am 25. März 1918.)

I. Geschichtlicher Teil.

Die Wirkung von gasförmigem Tetrachlorkohlenstoff auf Metalloxyde ist zuerst von Lothar Meyer und R. Wilkens[1]) untersucht worden. Sie fanden, daß sich Oxyde von Beryllium, Magnesium, Cerium und Aluminium leicht bei mäßigem Erhitzen damit in Chloride verwandelten, während diejenigen von Zirkonium, Bor, Silicium und Titan selbst bei hoher Temperatur unverändert blieben. Nach denselben Autoren sind die Produkte der Reaktion zwischen Tetrachlorkohlenstoff und einem Metalloxyd: Metallchlorid, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Chlor und Phosgengas.

Eugen Demarçay[2]), der wenig später über den gleichen Gegenstand und zwar mit Chromoxyd, Zirkoniumoxyd, Tonerde, Titansäure und Niobsäure (vgl. w. u.) arbeitete, gab für den Verlauf der Reaktion die folgenden Gleichungen an:

$$CCl_4 + 2\,MO = 2\,MCl_2 + CO_2,$$
$$CCl_4 + MO = MCl_2 + COCl_2.$$

Delafontaine und Linebarger[3]) untersuchten besonders die Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoffdampf auf Niob-

[1]) Ber. 20, 681 (1887).
[2]) Compt. rend. 104, 111—113 (1887).
[3]) Journ. Am. Chem. Soc. 18, 532 (1896).

und Tantalsäure und zeigten, daß, während die erstere bei 400° unter Bildung eines Gemisches von Oxychlorid ($NbOCl_3$) mit kleinen Mengen des Pentachlorids ($NbCl_5$) leicht zersetzt wird, die letztere unverändert bleibt, selbst wenn man sie bis zum Erweichungspunkte des böhmischen Glases erhitzt.

Abweichende Resultate bezüglich der Tantalsäure wurden später von Hall und Smith[1]) erhalten, welche beobachteten, daß man geglühte Tantalsäure bei Rotglut durch Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoffdampf rasch in Chlorid überführen kann. Sind jedoch Spuren von Feuchtigkeit vorhanden, so bildet sich etwas Oxyd zurück, das sich in dem geschmolzenen Chlorid auflöst und beim Fortsublimieren des letzteren als glasige Masse zurückbleibt. Dieselben Autoren bestätigten ebenfalls die leichte Überführbarkeit von Niobsäure und Titansäure in Oxychlorid bzw. Chlorid durch Erhitzen derselben in Tetrachlorkohlenstoffdampf. Bald nach Demarçay (vgl. oben) fand Quantin[2]), daß die Oxyde von Nickel, Kobalt, Eisen, Wolfram und Molybdän durch Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoffdampf ebenfalls in Chloride umgewandelt wurden, ferner zeigte er, daß Ferriphosphat unter ähnlichen Bedingungen eine Zersetzung erlitt, wobei es Ferrichlorid und Phosphorpentachlorid lieferte.

Merkwürdigerweise hat keiner der erwähnten Chemiker daran gedacht, nunmehr auch die Tetrachlorkohlenstoffreaktion in quantitativer Richtung anzuwenden und weiter auszubilden, sondern es sind alle ihre Versuche nur rein qualitativ bzw. zu präparativen Zwecken ausgeführt worden. Die Einführung der Tetrachlorkohlenstoffreaktion in die quantitative Analyse verdanken wir erst P. Jannasch und seinen Schülern[3]), die diese neue Gewichtsmethode durch die vollständige Verflüchtigung der Phosphorsäure aus ihren Salzen usf. sicher begründeten.

---

[1]) Proc. Am. Soc. **44**, 177—212 (1905).

[2]) Compt. rend. **104**, 223—224)1887).

[3]) Jannasch u. Jilke, Ber. **40**, 3605—3608 (1907); dies. Journ. [2] **78**, 21 (1908); **80**, 113 (1909); Jannasch u. Harwood, ebenda **80**, 127 u. 134 (1909); Jannasch, Ber. **43**, 3135 (1910); Jannasch u. Leiste, dies. Journ. [2] **88**, 129 u. 273 (1913); Jannasch, Handbuch der Mineralchemie von C. Doelter, S. 297.

II. Der Apparat.

Derselbe besteht aus einem Kippschen Kohlensäureentwickler mit Trocknungszylinder, einem Rohr mit eingeschliffener Tropfbirne zum Zutröpfeln des Tetrachlorkohlenstoffs unter gleichzeitiger Durchleitung des Kohlensäurestromes, einem längeren glasklaren Quarzrohr von 15—17 mm Weite für das Glühschiffchen (ebenfalls aus Quarz) und den Vorlagen zur Auffangung der zur Verflüchtigung gelangten Vanadinchloride. Eine zweckmäßige Einrichtung der Apparatur findet sich gezeichnet in der nachfolgenden Abhandlung über die quantitative Verflüchtigung der Molybdänsäure aus den Molybdaten auf S. 159.[1]) Das Tetrachlorkohlenstoffzutröpflungsrohr steht zur Erwärmung in einem mit konzentrierter Schwefelsäure angefüllten Erlenmeyer.

III. Die Bestimmung der Vanadinsäure.

Die Analysen führten wir auf folgende Weise aus. Ein Gemisch von 200 ccm Wasser und 50 ccm konzentrierter Salpetersäure befand sich in der ersten Vorlage, das Anschlußkugelrohr enthielt dagegen nur reines Wasser. Das Schiffchen mit einer gewogenen Substanzmenge wurde dann in das Rohr gebracht und dieses, während ein langsamer Kohlensäurestrom den Apparat durchstrich, durch kleine Flammen erwärmt, bis sich alles in der Substanz enthaltene Wasser in der Vorlage befand. Wir erhitzten darauf den Erlenmeyer, welcher die Schwefelsäure enthielt, und öffneten, sobald die letztere die Temperatur von 120—140° erreicht hatte, den Glashahn des Tropftrichters so weit, daß der Tetrachlorkohlenstoff mit einer Geschwindigkeit von 15—20 Tropfen in der Minute in das erwärmte Gefäß tröpfelte. Den Kohlensäurestrom ließen wir während der ganzen Dauer der Analyse langsam gehen, um desto sicherer etwaige Druckschwankungen auszugleichen, die von Unregelmäßigkeiten in der Tropfgeschwindigkeit des Tetrachlorkohlenstoffs herrühren. Solche Druckschwankungen geben aber sehr leicht Anlaß zu einer Rückdiffusion der bei der Reaktion entstehenden Vanadinoxychloriddämpfe, was die

[1]) Vgl. ferner Jannasch u. Leiste, dies Journ. [2] 88, 137 (1913).

Genauigkeit der Analyse beeinflussen kann. Aus gleichem Grunde kann auch im Rohr (7 cm von dem hinteren Ende entfernt) ein kleiner Glaswollepfropfen eingeschoben werden. Nach der Austreibung des gesamten Vanadins als Ooychlorid löscht man sämtliche Flammen direkt aus, stellt die Tetrachlorkohlenstoffzufuhr ab und läßt das Rohr im Strom langsam erkalten, worauf man den Apparat auseinander nimmt und den Schiffcheninhalt usw. so behandelt, wie es bei den einzelnen Trennungen besonders beschrieben ist. Die Behandlung des Destillats, welches das gesamte Vanadin enthielt, war in allen Fällen die gleiche und geschah folgendermaßen: Der Inhalt der Vorlage und des Kugelrohrs wurde quantitativ in eine Porzellanschale gespült und das Verbindungsrohr des Apparates mit kochendem, salpetersäurehaltigem Wasser möglichst ausgewaschen, wonach wir jetzt die an den Wandungen desselben noch haften gebliebene Vanadinsäure nur durch ein Paar Tropfen konzentrierter Salzsäure zur Auflösung brachten, um so die Gegenwart einer größeren Menge von Salzsäure im Destillat tunlichst zu vermeiden. Den Inhalt der bedeckten Porzellanschale erwärmten wir gelinde mit einer kleinen Flamme, bis der vorhandene Tetrachlorkohlenstoff (etwa 8 bis 10 ccm) verdampft war, worauf wir den Deckel entfernten und schließlich auf dem Wasserbade zur vollkommenen Trockne eindampften. Den Rückstand von Vanadinsäure lösten wir in verdünnter Schwefelsäure auf (50—100 ccm je nach der Menge der vorhandenen Vanadinsäure), erhitzten die Lösung in einem Kolben zum Sieden und fügten etwas Kaliumpermanganatlösung hinzu, bis die Flüssigkeit dauernd rosa gefärbt blieb. Es hatte dies den Zweck, etwa noch vorhandene Spuren von organischer Substanz zu zerstören, die sonst die spätere Titration benachteiligen konnten. Die Lösung ließen wir hierauf etwas abkühlen und reduzierten sie nun durch Einleitung eines ziemlich lebhaften Stromes von Schwefligesäure während 5—10 Minuten (je nach der vorhandenen Vanadinmenge). Der Überschuß der Schwefligesäure wurde dann durch gleichzeitiges Kochen der Lösung und 15 Minuten langes Durchleiten eines lebhaften Kohlsäurestromes vertrieben. Die restierende himmelblaue Lösung von Vanadylsulfat titrierten wir am Ende heiß (70°) mit Kaliumpermanganatlösung, bis

sie eine dauernde rosa Farbe annahm.[1]) Folgende Gleichung gibt den Verlauf der Reaktion an:

$$5V_2O_4 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5V_2O_5 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O.$$

Die Lösung reduzierten wir dann noch ein zweites Mal, wiederholten die Titration und nahmen das Mittel aus den beiden Bestimmungen. Die benutzte Kaliumpermanganatlösung enthielt ungefähr 1,5 g Kaliumpermanganat im Liter (1 ccm = ca. 5 mg Vanadinsäure) und war auf reines Ammoniummetavanadat eingestellt. Die von Zeit zu Zeit vorgenommene Kontrolle der Titerbestimmung zeigte keine Änderung in der Konzentration dieser Lösung.

Zu unseren quantitativen Analysen verwendeten wir käuflichen Tetrachlorkohlenstoff, welchen wir vor dem Gebrauch nach mehrtägigem Stehenlassen über Chlorcalcium durch eine Destillation reinigten.

IV. Ältere Methoden.

Die Methode zur Trennung der Vanadinsäure von anderen Metallen durch Verflüchtigung derselben als Oxychlorid in einem Strom von Tetrachlorkohlenstoffdampf bietet den Vorteil, daß man sie allgemein anwenden kann, gleichgültig, welche Metallvanadate man der Analyse unterwirft, wohingegen die bis jetzt verwendeten Methoden die verschiedensten, meist höchst umständlichen Abänderungen, je nach der Natur des mit der Vanadinsäure verbundenen Elementes, erfordern.

Die bekanntesten Methoden zur Analyse der Metall- und Alkalivanadate sind diejenigen von Berzelius (Fällung des Vanadins als Bleivanadat in essigsaurer Lösung) und von Rose (Fällung des Vanadins als Merkurovanadat durch Zusatz von Merkuronitrat). In beiden Methoden ist der Überschuß von Blei bzw. Quecksilber im Filtrat durch Einleitung von Schwefelwasserstoff zu entfernen, um die im Filtrat von demselben verbleibenden Alkalien usw. in bekannter Art bestimmen zu können.

---

[1]) Czudnowitz, Pogg. Ann. **120**, 17 (1863); Roscoe, Researches on Vanadium (1879); Rammelsberg, Berl. Monatsber. 1880, S. 787—790; Manasse, Ann. Chem. **240**, 57 (1887); Radau, Ann. Chem. **251**, 114 (1889).

Das Vanadin läßt sich von vielen Schwermetallen auch durch Schmelzen des Vanadats mit Natriumcarbonat trennen, wobei ein lösliches Alkalivanadat entsteht, das mit Wasser ausgezogen wird. Hierbei bleibt das Schwermetall als unlösliches Oxyd oder Carbonat zurück. Um nach dieser Methode eine quantitative Trennung zu erreichen, muß man aber das Schmelzen wiederholen, unter Umständen mehrmals, da der zuerst erhaltene unlösliche Metalloxydrückstand nicht unbeträchtliche Mengen von Vanadinsäure einschließt.[1])

Außer diesen Methoden, die mehr oder weniger allgemein anwendbar sind, ist noch eine Anzahl anderer für Spezialfälle vorgeschlagen worden. Dahin gehört die Trennung der Vanadinsäure von Eisen und Aluminium mittels Ammoniumphosphats und Ammoniak[2]), die Trennung von Arsen durch Erhitzen der Sulfide der beiden Elemente in einem Strom von Salzsäuregas[3]) und die Ausscheidung der Vanadinsäure als Ammoniummetavanadat durch Sättigung ihrer Lösung mit Salmiak[4]), die sehr viel Zeit und auch Übung kostet.

V. Die quantitativen Trennungen.

1. Bestimmung der Vanadinsäure im Ammoniumvanadat.

Ein vorläufiger Versuch mit käuflichem Ammoniumvanadat zeigte, daß das Salz durch Erhitzen in Tetrachlorkohlenstoffdampf leicht und vollständig zersetzt wurde; selbst bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigte sich eine beträchtliche Menge von Vanadinsäure. Eine gewogene Menge des reinen Salzes wurde nun vorsichtig in einem Strom von Tetrachlorkohlenstoffdampf erhitzt. Das Vanadin verflüchtigte sich rasch in Gestalt brauner Dämpfe als Oxychlorid[5]), so daß das Schiff-

[1]) Radau, Ann. Chem. **251**, 114 (1889).

[2]) A. Bettendorff, Pogg. Ann. **160**, 126 (1877).

[3]) Field u. Smith, Journ. Am. Chem. Soc. **18**, 1051 (1896).

[4]) B. W. Gerland, Ber. **10**, 1216 (1877).

[5]) Das bei der Tetrachlorkohlenstoffmethode auftretende Destillat besteht aber bloß zur Hauptmenge aus dem Oxychlorid, es ist demselben stets mehr oder weniger Vanadintetrachlorid beigemengt, was auch die blaue Farbe der gebildeten wäßrigen Lösung anzeigt. Nur der Vereinfalhung wegen gebrauchen wir stets den Namen Oxychlorid.

chen nach halbstündigem gelindem Erwärmen leer erschien. Beim Erhitzen des Schiffchens (nach beendetem Versuch) mit verdünnter Salzsäure und Prüfen der Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd trat keine rote Färbung auf, die die Gegenwart von Vanadin angezeigt hätte. Das Destillat wurde verdampft und das Vanadin in der schon beschriebenen Weise titriert.

Analyse:

0,3520 g Ammoniumvanadat erforderten 65 ccm $KMnO_4$ (1 ccm = 0,0042 g V_2O_5)

= 0,2730 g V_2O_5
= 77,56 % V_2O_5 (Theorie 77,81).

2. Trennung der Vanadinsäure von Natrium.

Zur Analyse wendeten wir käufliches Natriumvanadat an, welches ein weißes, in Wasser äußerst lösliches Salz darstellt.

Die Verbindung muß in Tetrachlorkohlenstoffdampf ziemlich stark erhitzt werden, will man eine völlige Zersetzung erzielen. Vor Erreichung der Rotglut findet nicht die geringste Einwirkung statt, dann aber tritt eine plötzliche Zersetzung ein und die ganze Röhre erfüllt sich mit rötlichbraunen Dämpfen von Vanadinoxychlorid. Das Erhitzen muß fortgesetzt werden, bis der Rückstand im Schiffchen weiß erscheint und keine braunen Dämpfe mehr überdestillieren. Dies ist nach einstündigem Erhitzen erreicht, falls 0,5—0,6 g des Salzes zur Analyse verwendet worden sind. Das Schiffchen wird nach dem Abkühlen herausgenommen und das Rohr mit kochendem Wasser gut ausgewaschen, da bei der hohen, zur Reaktion notwendigen Temperatur ein Teil Natriumchlorid in dasselbe hineinsublimiert. Diese Lösung, der man außerdem den Inhalt des Schiffchens zugefügt hat, wird filtriert, in einer Platinschale eingedampft und schließlich das zurückbleibende reine Natriumchlorid gewogen. Bei der von uns ausgeführten Kontrollanalyse wurde das Vanadin nach der Roseschen Methode mit Mercuronitrat gefällt und das Natrium, nach vorheriger Entfernung des überschüssigen Quecksilbernitrats durch Schwefelwasserstoffgas usw., im Filtrat als Sulfat bestimmt. Die Vanadinsäure wurde in einem anderen Teil des Salzes durch direkte Titration mit Permanganat nach vorhergehender Reduktion mit schwefliger Säure gemessen. In einer besonderen

dritten Portion wurde das Wasser durch Erhitzen bis zu konstantem Gewicht bestimmt. Das Salz besaß, obgleich es als rein gekauft worden war, einen geringen Gehalt an Natriumcarbonat.

Analysen:

1. Nach der Tetrachlorkohlenstoffmethode.

0,6083 g des Salzes gaben 0,2714 g NaCl
= 0,1439 g Na_2O
= 23,65 % Na_2O;

ferner erforderte das Destillat 27,2 ccm $KMnO_4$ (1 ccm = 0,00537 V_2O_5)
= 0,1460 g V_2O_5
= 24,01 % V_2O_5.

2. Die Kontrollanalysen des vorliegenden Präparates.

a) 0,5139 g gaben 0,2810 g Na_2SO_4
= 0,1226 g Na_2O
= 23,85 % Na_2O;

b) 0,6324 g verbrauchten 28,25 ccm $KMnO_4$ (1 ccm = 0,00537 g V_2O_5)
= 0,1519 g V_2O_5
= 24,02 % V_2O_5;

c) 1,1179 g gaben 0,5713 g H_2O
= 51,10 % H_2O.

	Tetrachlorkohlenstoff-methode	Kontroll-analyse
Natriumoxyd	23,65	23,85 %
Vanadinsäure	24,01	24,02 „
Wasser	51,10	51,10 „
Kohlensäure (aus der Differenz) .	1,24	1,03 „ .

3. Trennung der Vanadinsäure von Kalium.

Die Einwirkung des Tetrachlorkohlenstoffs auf das Salz beginnt erst, wenn letzteres helle Rotglut erreicht hat. Dann erfolgt eine energische Wirkung, ähnlich wie bei dem Natriumsalz. Der größere Teil der Vanadinsäure wird in den ersten 15 Minuten frei, aber das Erhitzen muß $^3/_4$—1 Stunde fortgesetzt werden, um die letzten Spuren auszutreiben. Der Inhalt des Schiffchens, der aus Kaliumchlorid bestand, wurde in Wasser gelöst und das Rohr mit kochendem Wasser ausgewaschen, um eine geringe Menge Chlorkalium darin aufzulösen. Dann wurde die Lösung filtriert und zu derjenigen aus dem Schiffchen hinzugefügt. Wasserstoffsuperoxyd und etwas Salzsäure brachten in dieser Lösung keine Färbung

hervor, ein Zeichen dafür, daß sie frei von Vanadinsäure war. Das Kalium wurde in der üblichen Weise durch Abrauchen mit Schwefelsäure und Glühen im Platintiegel als Kaliumsulfat bestimmt. Die Ausführung der Kontrollanalyse geschah folgendermaßen. Zuerst bestimmten wir die Vanadinsäure in einer gewogenen Menge des Salzes durch Titrieren mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung. Alsdann stellten wir die Menge des Kaliums in einer anderen Probe fest, indem wir die Vanadinsäure mit Bleiacetat fällten (Berzelius) und nach Abfiltrieren des ausgeschiedenen Bleivanadats den Überschuß des Bleis im Filtrat durch Einleitung von Schwefelwasserstoff entfernten. Das Kalium, welches nach dem Abfiltrieren von Bleisulfid in der Lösung zurückblieb, führten wir zur Wägung durch Abrauchen mit Schwefelsäure in Sulfat über.

Analysen:

1. Nach der Tetrachlorkohlenstoffmethode.

0,4844 g des Salzes verbr. 56,96 ccm $KMnO_4$ (1 ccm = 0,00547 g V_2O_5)
= 0,3115 g V_2O_5
= 64,32 % V_2O_5.

Der Rückstand im Schiffchen gab 0,3100 g K_2SO_4
= 0,1670 g K_2O
= 34,60 % K_2O.

2. Kontrollanalyse.

a) 1,0248 g gaben 0,6523 g K_2SO_4
= 0,3526 g K_2O
= 34,40 % K_2O;

b) 0,5029 g verbrauchten 60,24 ccm $KMnO_4$ (1 ccm = 0,00537 g V_2O_5)
= 0,3234 g V_2O_5
= 64,39 % V_2O_5;

c) 0,3588 g verbrauchten 43,00 ccm $KMnO_4$ (1 ccm = 0,00537 g V_2O_5)
= 0,2308 g V_2O_5
= 64,35 % V_2O_5.

	Tetrachlorkohlenstoff-methode	Kontroll-analyse	
Kaliumoxyd	34,60	34,40 %	
Vanadinsäure	64,32	64,35	64,39 %

4. Trennung der Vanadinsäure von Lithium.

Lithiumvanadat läßt sich nicht auf dieselbe Weise wie die Natrium- und Kaliumsalze quantitativ zersetzen. An-

gestellte Versuche nahmen folgenden Verlauf: Wir erhitzten das Lithiumsalz in einem Tetrachlorkohlenstoffdampfstrome verschieden lange, und zwar $1^1/_2$—5 Stunden lang, aber nie fand eine vollständige Zersetzung statt, was sich durch eine bleibende bräunliche Färbung des Schiffcheninhalts, herrührend von zurückgebliebener Vanadinsäure, kund gab. Offenbar trug hier die leichte Schmelzbarkeit des gebildeten Lithiumchlorids die Schuld (vgl. weiter unten). Um diese die chemische Untersuchung stark hindernde Einschlußwirkung zu umgehen, verfuhren wir nunmehr wie folgt: Durch vorsichtiges Verreiben im Achatmörser mischten wir die Substanz mit der vierfachen Menge Quarzpulver zusammen, brachten das Gemisch auf ein Stück Glanzpapier und fügten die letzten am Mörser haftenden Reste durch Nachreiben mit Quarzpulver der Hauptmenge hinzu. Aus dem Ganzen wurde dann ein homogenes Gemenge durch Mischen mittels einer Federfahne hergestellt. Nach dieser Operation brachten wir alles in das Quarzschiffchen und erhitzten wie gewöhnlich in einem Tetrachlorkohlenstoffdampfstrome. Das Ergebnis des Versuches war durchaus befriedigend. Bei gelindem Erhitzen wurde das Gemisch gelb und braune Dämpfe von Vanadinoxychlorid verflüchtigten sich. Nach $^3/_4$ stündigem Erhitzen bei einer Temperatur, die dunkle Rotglut nicht überstieg, war der Rückstand im Schiffchen vollkommen weiß geworden. Nach dem Abkühlen spülten wir mit heißem Wasser den Inhalt des Schiffchens in eine Platinschale über, setzten Salzsäure hinzu und dampften das Ganze auf dem Wasserbade zur Trockne ein. Der trockene Rückstand wurde mit verdünnter Salzsäure aufgenommen, vom Quarz abfiltriert[1]) und das Lithium als neutrales Sulfat bestimmt. Die Kontrollanalyse führten wir in gleicher Weise wie beim Kaliumsalz aus, nämlich durch Fällung der Vanadinsäure mit Bleiacetat usf.

Analysen:

1. Nach der Tetrachlorkohlenstoffmethode.

0,6250 g Lithiumvanadat gaben 0,3296 g Li_2SO_4
= 0,0897 g Li_2O
= 14,38 % Li_2O.

[1]) Wenn das Filtrat trübe durchläuft, so läßt sich dieser Übelstand vollständig durch Aufsammeln und Auswaschen mit einer 10 prozentigen Ammonnitratlösung beseitigen.

Das Destillat verbrauchte 74,25 ccm $KMnO_4$ (1 ccm = 0,00547 V_2O_5)
= 0,4061 g V_2O_5
= 64,98 % V_2O_5.

2. Kontrollanalyse des vorliegenden Salzes.

a) 0,4402 g verbrauchten 53,26 ccm $KMnO_4$ (1 ccm = 0,00537 g V_2O_5)
= 0,2860 g V_2O_5
= 64,97 % V_2O_5;

b) 0,4870 g verbrauchten 58,96 ccm $KMnO_4$
= 0,3165 g V_2O_5
= 65,01 % V_2O_5;

c) 0,8758 g gaben 0,4516 g Li_2SO_4
= 0,1230 g Li_2O
= 14,37 % Li_2O;

d) 0,6904 g gaben 0,3648 g Li_2SO_4
= 0,0993 g Li_2O
= 14,41 % Li_2O.

	Tetrachlorkohlenstoff-methode	Kontroll-analyse	
Lithiumoxyd	14,38	14,37	14,41 %
Vanadinsäure	64,98	64,97	65,01 „

Das Verhalten der Alkalivanadate gegen Tetrachlorkohlenstoff ist kein gleiches. Natriumvanadat wird leicht und vollständig bei Rotglut zersetzt, bei Kaliumvanadat erfolgt die vollkommene Zersetzung viel schwerer, denn die Temperatur muß bis zu heller Rotglut gesteigert werden. Dagegen kann Lithiumvanadat durch einfaches Erhitzen im Tetrachlorkohlenstoffdampf nicht quantitativ zersetzt werden. Selbst nach langem (fünfstündigem) Erhitzen bei heller Rotglut ist noch Vanadinsäure im Rückstand nachweisbar. Dies beruht wahrscheinlich auf dem Umstand, daß, wegen des verhältnismäßig niedrigen Schmelzpunktes des Lithiumchlorids und der hohen Temperatur, die erreicht werden muß, bevor die Reaktion zwischen dem Salz und dem Tetrachlorkohlenstoff eintritt, Teile des noch unzersetzten Salzes in dem gebildeten, zum Schmelzen gelangten Chlorid eingeschlossen werden und auf diese Weise vor der weiteren Einwirkung des Tetrachlorkohlenstoffs geschützt bleiben. Wenn aber das Lithiumvanadat mit ungefähr dem vierfachen seines Gewichts an fein gepulvertem Quarz innig vermengt wird, so läßt sich die gesamte Vanadinsäure selbst bei einer, dunkle Rotglut nicht übersteigenden

Temperatur verflüchtigen, so daß der Rückstand nach $^3/_4$ stündigem Erhitzen nicht eine Spur Vanadin mehr enthält. Die Einwirkung des Quarzes wird wahrscheinlich nicht nur eine mechanische, also durch Vergrößerung der Oberfläche bedingte, sein, sondern auch eine katalytische, da die Reaktion zwischen dem Salz und dem Tetrachlorkohlenstoff bei einer viel niedrigeren Temperatur eintritt, als wenn kein Quarz zugegen ist.

5. Trennung der Vanadinsäure von Magnesium.

Als Analysenmaterial benutzten wir ein im Handel vorkommendes Präparat, das ein weißes, im Wasser schwer lösliches Pulver darstellte. Das Magnesiumvanadat wird durch gelindes Erhitzen in Tetrachlorkohlenstoff leicht zersetzt; 0,5 g erfordern nur eine Stunde zur vollkommenen Vanadinverflüchtigung. Das im Schiffchen nach vollendeter Reaktion zurückbleibende Magnesiumchlorid ist in salzsäurehaltigem Wasser zu lösen und die Magnesia in der üblichen Weise als Phosphat zu fällen.

Die Kontrollanalyse wurde durch Fällung der Vanadinsäure in der essigsauren Lösung des Salzes mit Bleiacetat, Entfernen des Bleiüberschusses durch Schwefelwasserstoff und Bestimmung des Magnesiums als Phosphat (bei doppelter Fällung desselben) ausgeführt, während wir die Vanadinsäure durch Titration in einer gesonderten Menge des Salzes ermittelten.

Analysen:

1. Nach der Tetrachlorkohlenstoffmethode.

0,5590 g des Salzes verbr. 73,3 ccm $KMnO_4$ (1 ccm = 0,00547 V_2O_5)
= 0,4009 g V_2O_5
= 71,72 % V_2O_5.

Der Rückstand im Schiffchen gab 0,2257 g $Mg_2P_2O_7$
= 0,0812 g MgO
= 14,63 % MgO.

2. Kontrollanalyse.

a) 0,2464 g verbrauchten 32,32 ccm $KMnO_4$ (1 ccm = 0,00547 g V_2O_5)
= 0,1767 g V_2O_5
= 71,74 % V_2O_5;

b) 0,5444 g gaben 0,2195 g $Mg_2P_2O_7$
= 0,0789 g MgO
= 14,61 % MgO.

	Tetrachlorkohlenstoff-methode	Kontroll-analyse
Magnesia	14,63	14,61 %
Vanadinsäure	71,72	71,74 „
Wasser (aus Differenz) .	13,65	13,65 „

6. Trennung der Vanadinsäure von Barium.

Reines Bariumvanadat wurde von uns durch Mischung der Lösungen von Chlorbarium und Ammoniummetavanadat usf. dargestellt. Es bildet ein weißes, in Wasser unlösliches Pulver.

Im Gegensatz zu dem Natrium- und dem Kaliumvanadat wird das getrocknete Bariumsalz sehr leicht zersetzt, wenn man es in Tetrachlorkohlenstoffdampf erhitzt. Die Reaktion beginnt bei dunkler Rotglut und verläuft rasch, so daß zur vollständigen Zersetzung von 0,3 g des Salzes nur 20 Minuten erforderlich sind. Den Rückstand von wasserfreiem Bariumchlorid, der im Schiffchen zurückbleibt, löst man in Wasser, säuert mit Salzsäure an und bestimmt das Barium als Sulfat. Das Vanadin im Destillat ist unmittelbar titrierbar. Zur Kontrollanalyse wurde eine Menge des Salzes in verdünnter Salzsäure gelöst und das Barium als Sulfat gefällt.

Analysen:

1. Nach der Tetrachlorkohlenstoffmethode.

0,3390 g des Salzes verbr. 46,29 ccm $KMnO_4$ (1ccm = 0,0042 g V_2O_5)
= 0,1944 g V_2O_5
= 57,35 % V_2O_5.

Der Rückstand im Schiffchen gab 0,2206 g $BaSO_4$
= 0,1447 g BaO
= 42,68 % BaO.

2. Kontrollanalyse.

0,4041 g gaben 0,2622 g $BaSO_4$
= 0,1720 g BaO
= 42,56 % BaO.

	Tetrachlorkohlenstoff-methode	Kontroll-analyse
Bariumoxyd	42,68	42,56 %
Vanadinsäure	57,35	57,44 „

7. Trennung der Vanadinsäure von Strontium.

Das Salz erhielten wir durch Mischung der Lösungen von Strontiumchlorid und Ammoniummetavanadat, wobei die Flüssigkeit anfänglich klar blieb, aber nach einigen Tagen sich eine Kruste von weißen Kryställchen auf dem Boden und an den Wänden des Gefäßes bildete. Diese Krystalle wurden gewaschen, getrocknet und zur Analyse verwendet.

Die Zerlegung des Salzes durch Kohlenstofftetrachlorid beginnt bei gelinder Hitze; es werden, wie bei dem Bariumsalz, in $^3/_4$ Stunden 0,4 g desselben vollkommen zersetzt, wobei das Strontium als weißes, wasserfreies Chlorid im Schiffchen zurückbleibt. Dasselbe wird nun in Wasser gelöst und in bekannter Art durch Fällung mit Schwefelsäure und Alkohol als Sulfat quantitativ ausgeschieden.

Zur Kontrollanalyse wurde eine gewogene Menge des Salzes in Salzsäure gelöst und das Strontium mit Schwefelsäure und Alkohol gefällt. Das Filtrat, welches infolge der reduzierenden Wirkung des Alkohols auf die Vanadinsäure eine blaue Farbe angenommen hatte, dampften wir nun mit einem Überschuß von Schwefelsäure ein, erhitzten, bis alle Salzsäure daraus vertrieben war, verdünnten sodann mit Wasser, oxydierten zuvor mit Permanganat und titrierten jetzt erst das Vanadin in der bereits beschriebenen Weise.

Analysen:

1. Nach der Tetrachlorkohlenstoffmethode.

0,4310 g des Salzes gaben 0,2170 g $SrSO_4$
= 0,1223 g SrO
= 28,36 % SrO

und verbrauchten 40,95 ccm $KMnO_4$ (1 ccm = 0,00547 g V_2O_5)
= 0,2239 g V_2O_5
= 51,97 % V_2O_5.

2. Kontrollanalyse.

0,4611 g gaben 0,2321 g $SrSO_4$
= 0,1308 g SrO
= 28,36 % SrO

und verbrauchten 43,8 ccm $KMnO_4$ (1 ccm = 0,00547 g V_2O_5)
= 0,2395 g V_2O_5
= 51,95 % V_2O_5.

	Tetrachlorkohlenstoff-methode	Kontroll-analyse
Strontiumoxyd	28,36	28,36 %
Vanadinsäure	51,97	51,95 „
Wasser (aus Diff.) . . .	19,67	19,69 „

Das Calciumsalz der Vanadinsäure stand uns zur Prüfung seines Verhaltens nicht zur Verfügung, da es im Handel nicht dargestellt wird, aber man darf wohl mit Sicherheit annehmen, daß die Analyse dieses Salzes nach der Tetrachlorkohlenstoffmethode ebensowenig irgendwelche Schwierigkeiten bieten kann, wie diejenige der zuvor analysierten Barium- und Strontiumsalze.[1])

8. Trennung der Vanadinsäure von Aluminium.

Aluminiumvanadat erhält man durch Fällung einer konzentrierten Lösung von Aluminiumsulfat mit einer Lösung von Ammoniummetavanadat. Der nicht sehr reichlich entstandene Niederschlag bildete ein gelbliches Pulver, das in Wasser mäßig, in Säuren leicht löslich ist.

Abweichend von Aluminiumphosphat läßt sich die Vanadinsäure aus Aluminiumvanadat leicht quantitativ in Tetrachlorkohlenstoffdampf überdestillieren.[2]) Eine Schicht Glaswolle von 15 cm Länge wird zwischen Schiffchen und Ausgang des Rohres eingefügt, und man erwärmt zweckmäßig diesen Teil des Rohres ganz schwach, aber nur zu Anfang des Versuches, um eine Verdichtung von Tetrachlorkohlenstoff darin zu verhüten; später, nachdem der Versuch ungefähr eine Viertelstunde im Gange und das Schiffchen schon ziemlich stark erhitzt war, können alle Flammen unter der Glaswolle, ausgenommen eine am äußersten Ende, ausgelöscht werden, denn die jetzt genügend heiß gewordenen, das Rohr durchströmenden Dämpfe kondensieren sich nicht mehr im Rohr. 0,2 g des

[1]) Die Herstellung des Calciumsalzes geschah vorläufig deshalb nicht, weil dasselbe sehr löslich und daher seine Reinigung mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft ist.

[2]) Über das Verhalten des Aluminiumphosphats im Kohlenstofftetrachloridstrome gegenüber den Eisenphosphaten vgl. Jannasch u. Jilke, dies. Journ. [2] 80, 118 (1909) und Jannasch u. Leiste, ebenda 88, 154 (1913).

des Salzes werden unter diesen Bedingungen in einer halben Stunde vollkommen zersetzt. Das Schiffchen ist so lange zu erhitzen, bis sich sein gesamter Inhalt in dem Rohr selbst befindet. Das gebildete Aluminiumchlorid schlägt sich größtenteils auf der oberen Wandung des Rohres zwischen dem Schiffchen und der Glaswolle und zum geringeren Teil in der Glaswolle selbst nieder. Nach dem Versuch wird das Rohr mit kochender verdünnter Salzsäure gut ausgewaschen und die filtrierte Lösung mit Ammoniak gefällt. Die durch das Auswaschen des Rohres erhaltene Lösung wurde vor der Fällung mit Wasserstoffsuperoxyd geprüft und erwies sich als vollkommen frei von Vanadin. — Die Vanadinsäure wurde außerdem noch zur Kontrolle in einem besonderen Teile des Salzes durch Titration mit Kaliumpermanganat bestimmt.

Analysen.

1. Nach der Tetrachlorkohlenstoffmethode.

0,2046 g des Salzes gaben 0,0368 g Al_2O_3
= 17,98 % Al_2O_3
und verbrauchten 28,45 ccm $KMnO_4$ (1 ccm = 0,00455 g V_2O_5)
= 0,1294 g V_2O_5
= 63,28 % V_2O_5.

2. Kontrollanalyse.

0,3132 g verbrauchten 43,65 ccm $KMnO_4$ (1 ccm = 0,00455 g V_2O_5)
= 0,1985 g V_2O_5
= 63,38 % V_2O_5.

	Tetrachlorkohlenstoffmethode	Kontrollanalyse
Aluminiumoxyd	17,68	— %
Vanadinsäure	63,26	63,38 „
Wasser (aus Diff.) . . .	19,06	— „

9. Trennung der Vanadinsäure von Mangan.

Das zur Analyse verwendete Salz stellten wir aus Mangansulfat und Ammoniummetavanadat dar, indem wir die heißen Lösungen der beiden Salze zusammengossen, und zwar die Vanadinlösung in die Manganflüssigkeit hinein. Es entstand sofort ein dunkelroter, krystallinischer Niederschlag, der sich gut abfiltrieren und auswaschen ließ. Das so erhaltene Salz war in Wasser mit gelber Färbung, jedoch nur wenig löslich, dagegen löste es sich leicht in verdünnter Säure auf.

Das Salz wird beim Erhitzen im Tetrachlorkohlenstoffdampfstrome leicht angegriffen. Es bedarf nur einer mäßig hohen Temperatur, um eine vollständige Zersetzung des Salzes herbeizuführen, wozu 0,3—0,4 g des Salzes $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden brauchten. Das Schiffchen darf man nicht so stark erhitzen, daß das bei der Reaktion gebildete Manganchlorid schmilzt, da sonst etwas Vanadinsäure eingeschlossen zurückbleibt. Nach dem Versuch wird der Schiffcheninhalt in Wasser unter Zusatz eines Tropfens Salzsäure gelöst und das Mangan durch Fällung mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd bestimmt. Die Kontrollanalyse führten wir durch Auflösen eines Teiles des Salzes in verdünnter Schwefelsäure und Bestimmung des Vanadins durch Titration aus. Das Mangan ermittelten wir dann durch Schmelzen des Salzes mit Natriumcarbonat im Platintiegel, Ausziehen der Schmelze mit Wasser und erneutes Schmelzen des zurückbleibenden Manganoxyds mit Natriumcarbonat, denn nach Radau[1]) ist die Trennung nach dem Sodaverfahren bei einer einzigen Schmelze nicht vollständig, da hierbei das Manganoxyd einige Milligramm Vanadinsäure zurückhält. Das Manganoxyd der zweiten Schmelze wurde jetzt in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd gefällt und als Mn_3O_4 im Platintiegel gewogen.

Analysen:

1. Nach der Tetrachlorkohlenstoffmethode.

0,3413 g des Salzes verbr. 47,35 ccm $KMnO_4$ (1 ccm = 0,00455 g V_2O_5)
= 0,2154 g V_2O_5
= 63,12 % V_2O_5

und der Rückstand im Schiffchen gab 0,0894 g Mn_3O_4
= 0,0831 g MnO
= 24,36 % MnO.

2. Kontrollanalyse.

a) 0,3264 g verbrauchten 45,17 ccm $KMnO_4$ (1 ccm = 0,00455 g V_2O_5)
= 0,2054 g V_2O_5
= 62,93 % V_2O_5;

b) 0,4049 g gaben 0,1047 g Mn_3O_4
= 0,0973 g MnO
= 24,05 % MnO.

[1]) Ann. Chem. 251, 114 (1889).

	Tetrachlorkohlenstoff-methode	Kontroll-analyse
Manganoxyd	24,36	24,05 %
Vanadinsäure	63,12	62,93 „
Wasser (aus Diff.) . . .	12,52	13,02 „

10. Trennung der Vanadinsäure von Kobalt.

Als Analysenmaterial benutzten wir ein käufliches Präparat, das ein gelbbraunes, in Wasser unlösliches Pulver darstellte.

Die Reaktion zwischen dem Tetrachlorkohlenstoff und dem Salz erfolgt bereits bei einer gelinden Hitze, wobei sich 0,5 g in einer halben Stunde vollständig zersetzen. Das Kobaltsalz verwandelt sich in ein leuchtend blaues Pulver, das aus wasserfreiem Chlorid besteht, nach dem Herausnehmen des Schiffchens aus dem Rohr schnell eine rote Farbe annimmt und in Wasser leicht löslich ist. Es wird mit Hilfe von wenigem Wasser in einen Platintiegel übergeführt, die Lösung mit Schwefelsäure eingedampft und das Kobalt als Sulfat gewogen. Die überdestillierte Vanadinsäure titriert man in bekannter Weise. Die Vanadinsäure in dem Kobaltvanadat läßt sich nicht direkt durch Titration mit Permanganat bestimmen, da die rote Farbe des Kobaltions den Endpunkt selbst in verdünnten Lösungen unsicher macht. Wir führten daher die Kontrollanalyse folgendermaßen aus. Eine gewogene Menge des Salzes wurde, wie bei dem Manganvanadinat, mit Natriumcarbonat in einem Platintiegel zweimal geschmolzen, die wäßrige Lösung der beiden Schmelzen mit Schwefelsäure angesäuert und nun das Vanadin darin wie gewöhnlich titriert. Den Rückstand auf dem Filter lösten wir in Salzsäure, fällten das Kobalt durch Kalilauge und Wasserstoffsuperoxyd als Hyperoxydhydrat und wogen es als Co_3O_4.

Analysen.

1. Nach der Tetrachlorkohlenstoffmethode.

0,5289 g des Salzes verbr. 63,2 ccm $KMnO_4$ (1 ccm = 0,0056 g V_2O_5)
= 0,3539 g V_2O_5
= 66,91 % V_2O_5.

Der Rückstand im Schiffchen gab 0,1541 g $CoSO_4$
= 0,0743 g CoO
= 14,04 % CoO.

2. Kontrollanalyse.

0,1956 g gaben 0,0300 g Co_3O_4
= 0,0279 g CoO
= 14,26 % CoO

und verbrauchten 23,35 ccm $KMnO_4$ (1 ccm = 0,0056 g V_2O_5)
= 0,1307 g V_2O_5
= 66,85 % V_2O_5.

	Tetrachlorkohlenstoff-methode	Kontroll-analyse
Kobaltoxyd	14,04	14,26 %
Vanadinsäure	66,91	66,85 „

11. Trennung der Vanadinsäure von Nickel.

Das zur Untersuchung erforderliche Nickelvanadat stellten wir durch Mischung einer Nickelsulfatlösung mit Ammoniummetavanadat dar. Den so erhaltenen hellgelben Niederschlag filtrierten wir ab und wuschen ihn mit kaltem Wasser, worin er nur wenig löslich ist, sehr gut aus. In verdünnten starken Säuren löst er sich sehr leicht auf, wobei sich anfänglich die Vanadinsäure in fester Form ausscheidet.

Die Trennung im Tetrachlorkohlenstoffstrome wird ebenso wie beim Kobaltsalz bewirkt und die Reaktion hierbei verläuft mit der gleichen Leichtigkeit bei relativ niederer Hitze. Es bleibt hierbei das Nickel im Schiffchen als braunes Pulver zurück, das sich nur teilweise in Wasser löst, aber vollkommen nach Zusatz von Salzsäure. In dieser Lösung wurde das Nickel durch Fällung mit reiner Kalilauge isoliert und später als Oxyd gewogen.

Die Kontrollanalyse führten wir nach der Schmelzmethode aus, wie wir es genau unter Mangan und Kobalt beschrieben haben. Das Nickel gelangte schließlich als Oxyd zur Wägung.

Analysen:

1. Nach der Tetrachlorkohlenstoffmethode.

0,5100 g des Salzes verbr. 58,80 ccm $KMnO_4$ (1 ccm = 0,0056 g V_2O_5)
= 0,3293 g V_2O_5
= 64,57 % V_2O_5

und gaben 0,0769 g NiO
= 15,34 % NiO.

2. Kontrollanalyse.

0,3280 g verbrauchten 37,9 ccm $KMnO_4$ (1 ccm = 0,0056 g V_2O_5)
= 0,2122 g V_2O_5
= 64,70 % V_2O_5
und gaben 0,0506 g NiO
= 15,42 % NiO.

	Tetrachlorkohlenstoff-methode	Kontroll-analyse
Nickeloxyd	15,34	15,42 %
Vanadinsäure	64,57	64,70 „

12. Trennung der Vanadinsäure von Eisen.

Wir verwendeten zur Analyse ein käufliches Präparat, welches ein strohgelbes, in Wasser unlösliches Pulver bildete.

Bei der Analyse dieses Salzes muß der vordere Teil des Rohres, wie beim Aluminium beschrieben, mit einer 15 cm langen Schicht Glaswolle[1]) versehen und nicht zu stark erhitzt werden, weil sonst Eisen mit dem Vanadin zusammen übergeht. Die vollständige Zersetzung von 0,3 g des Salzes erfordert ungefähr eine Stunde bei gelinder Erhitzung des Schiffchens, bis das ganze gebildete Ferrichlorid in das Rohr überdestilliert und sich kein Rückstand mehr in dem Schiffchen befindet. Nach dem Abkühlen extrahiert man das Rohr mit kochender verdünnter Salzsäure, filtriert die Lösung und bestimmt alles im Filtrat vorhandene Eisen durch Fällung mit Ammoniak usf. Das Destillat enthält das gesamte Vanadin und nicht eine Spur von Eisen, wenn man den Versuch in der richtigen Weise leitet.

Die Kontrollanalyse wurde, wie beim Kobalt beschrieben, durch zweimaliges Schmelzen des Salzes mit Natriumcarbonat usw. bewerkstelligt.

Analysen:

1. Nach der Tetrachlorkohlenstoffmethode.

0,3058 g des Salzes verbr. 31,5 ccm $KMnO_4$ (1 ccm = 0,0056 g V_2O_5)
= 0,1764 g V_2O_5
= 47,68 % V_2O_5
und gaben 0,0584 g Fe_2O_3
= 19,09 % Fe_2O_3.

[1]) Als sehr fördernd erwies es sich, die Glaswolleschicht in der Mitte durch einen 3—5 cm langen leeren Zwischenraum zu trennen.

2. Kontrollanalyse.

0,2547 g verbrauchten 26,23 ccm $KMnO_4$ (1 ccm = 0,0056 g V_2O_5)
= 0,1468 g V_2O_5
= 57,67 % V_2O_5
und gaben 0,0481 g Fe_2O_3
= 18,88 % Fe_2O_3.

	Tetrachlorkohlenstoff-methode	Kontroll-analyse
Eisenoxyd	19,09	18,88 %
Vanadinsäure	57,68	57,67 „

13. Trennung der Vanadinsäure von Chrom.

Das zur Analyse verwendete Salz stellten wir durch Fällung einer Chromsulfatlösung mit Ammoniummetavanadat dar. Der gut ausgewaschene Niederschlag besitzt eine braune Farbe und ist in Wasser nur wenig, in verdünnten Säuren dagegen leicht löslich.

Um die vollständige Austreibung des Vanadins aus 0,3 g des Salzes zu bewirken, mußte man es $^3/_4$ Stunden lang im Tetrachlorkohlenstoffdampf gelinde erhitzen. Die Temperatur darf jedoch nicht eine derartige Höhe erreichen, daß das entstehende purpurfarbene wasserfreie Chromchlorid aus dem Schiffchen heraussublimiert, da es infolge seiner völligen Unlöslichkeit sogar in starken Säuren aus dem Rohr schwer zu entfernen ist. Das im Schiffchen verbliebene Chromchlorid kann nur durch gelindes Erwärmen mit Kalilauge zersetzt werden, die es leicht in grünes Chromhydroxyd verwandelt. Letzteres wird dann in Salzsäure aufgelöst und nun das Chrom durch eine doppelte Fällung[1]) mit Ammoniak und Hydroxylamin als Oxyd bestimmt. Das purpurfarbene Chromchlorid kann auch durch Schmelzen mit Hydrazinchlorid löslich gemacht werden, abes es ist eine Schmelze im gegebenen Falle weniger bequem ausführbar als das Erhitzen des Schiffchens mit Inhalt in einer Platinschale durch Kalilauge.

Wir führten von dem Chromvanadat zwei Analysen aus, wobei wir jedesmal das zurückbleibende Chromoxyd auf Vanadin prüften, doch stets frei davon fanden.

---

[1]) Wegen der vorhandenen größeren Menge von Kaliumsalz.

Hier bei dem Chromvanadat konnten wir keine Kontrollanalyse ausführen wie bei dem Eisen-, Kobaltvanadat usw., da sich beim Schmelzen mit Natriumcarbonat neben vanadinsaurem Natrium auch chromsaures Natrium bildet, welches gleichzeitig mit der Vanadinsäure in die wäßrige Lösung geht. Auch kann man zur Trennung weder die Berzeliussche, noch die Rosesche Methode anwenden, weil der Niederschlag von Blei- bzw. Quecksilbervanadat stets Chrom mit einschließt. Wir stellten auch Versuche an, eine Trennung mittels Chlorbarium zu erhalten, indem wir zuerst eine gewogene Menge des Salzes in essigsaurer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd oxydierten und dann Chlorbarium zugaben, um die Chromsäure als Bariumchromat zu entfernen. Es ergab sich aber, daß die Trennung nicht quantitativ verläuft, da das Filtrat von dem Bariumchromat stets chromhaltig war, was man der Gegenwart der Vanadinsäure zuschreiben muß, die offenbar der glatten Ausfällung des Bariumchromats hinderlich entgegensteht. Eine direkte Bestimmung der Vanadinsäure durch Titration mit Kaliumpermanganat war ebenfalls ausgeschlossen, da das vorhandene Chrom auch durch das Permanganat zu Chromsäure weiter oxydiert wird. Es ist somit zur Lösung der vorliegenden Aufgabe noch eine besondere Reihe von Trennungsmethoden auszuprobieren.

Analysen:

1. 0,2278 g verbrauchten 21,05 ccm $KMnO_4$ (1 ccm = 0,0056 g V_2O_5)
   = 0,1178 g V_2O_5
   = 51,74 % V_2O_5

   und gaben 0,0481 g Cr_2O_3
   = 21,11 % Cr_2O_3.

2. 0,2838 g verbrauchten 32,1 ccm $KMnO_4$ (1 ccm = 0,00455 V_2O_5)
   = 0,1460 g V_2O_5
   = 51,46 % V_2O_5

   und gaben 0,0595 g Cr_2O_3
   = 21,00 % Cr_2O_3.

	1.	2.
Chromoxyd	21,11	21,00 %
Vanadinsäure	51,74	51,46 „

14. Trennung der Vanadinsäure von Zink.

Die Analysen wurden mit käuflichem Zinkvanadat ausgeführt, das ein orangerotes, in Wasser unlösliches Pulver darstellte.

Diese Trennung erfordert große Sorgfalt, wenn man ein befriedigendes Resultat erzielen will, da das Zinkchlorid, trotz seines hohen Siedepunktes, sehr leicht in das Destillat mit übergeht, ja noch leichter als Eisenchlorid. Es ist hierbei nötig, eine lange, an zwei Stellen etwas voneinander getrennte Schicht Glaswolle (20 cm) zu benutzen, die beim Versuch nur gelinde erwärmt werden darf, da sonst das Destillat Spuren von Zink enthält. Die völlige Zersetzung von 0,4 g des Salzes dauert unter diesen Umständen ungefähr $1—1^1/_2$ Stunden, wobei man die Erwärmung so regelt, daß schließlich alle Substanz aus dem Schiffchen heraussublimiert ist. Der größte Teil des gebildeten Zinkchlorids verdichtet sich in dem Rohr zwischen dem Schiffchen und der Glaswolle zu öligen Tropfen, der Rest wird von der Glaswolle mechanisch zurückgehalten. Nach beendetem Versuch spült man das Rohr mit kochender verdünnter Salzsäure aus und fällt in der filtrierten Lösung das Zink als Carbonat. Die saure Lösung erwies sich, mit Wasserstoffsuperoxyd vorerst geprüft, als vanadinfrei.

Die Kontrollanalyse wurde folgendermaßen ausgeführt: Wir lösten eine gewogene Menge des Salzes in verdünnter Schwefelsäure und bestimmten darin das Vanadin durch Titration. In einer anderen Menge erfolgte die Bestimmung des Zinks durch Ausfällen der Vanadinsäure als Merkurovanadat unter Zusatz von Merkuronitrat zur essigsauren Lösung des Salzes. Der Überschuß des Quecksilbers im Filtrat (nach Abfiltrieren des entstandenen Niederschlages) wurde durch Schwefelwasserstoff aus der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung, welche Säure die Mitreißung von kleinen Zinkmengen besser verhütet, entfernt und das Zink im Filtrat von dem gefällten Quecksilbersulfid durch zweimalige Fällung mit Natriumcarbonat als Oxyd quantitativ bestimmt. In einer dritten Menge des Salzes bestimmten wir das Wasser nach der Methode von Jannasch.[1])

[1]) Prakt. Leitfaden, 2. Aufl., S. 15.

Analysen:

1. Nach der Tetrachlorkohlenstoffmethode.

0,4351 g des Salzes verbr. 49,16 ccm $KMnO_4$ (1 ccm = 0,00537 g V_2O_5)
= 0,2639 g V_2O_5
= 60,67 % V_2O_5
und gaben 0,0984 g ZnO
= 22,61 % ZnO.

2. Kontrollanalyse.

a) 0,2526 g verbrauchten 28,46 ccm $KMnO_4$ (1 ccm = 0,00537 g V_2O_5)
= 0,1528 g V_2O_5
= 60,50 % V_2O_5;

b) 0,5787 g gaben 0,0950 g H_2O
= 16,41 % H_2O;

c) 0,8333 g gaben 0,1960 g ZnO
= 23,15 % ZnO.

	Tetrachlorkohlenstoff-methode	Kontroll-analyse
Zinkoxyd	22,61	23,15 %
Vanadinsäure	60,67	60,50 „
Wasser	16,41	16,41 „

15. Trennung der Vanadinsäure von Uran.

Als Analysenmaterial diente ein käufliches Uranvanadat, welches aus einem schwärzlichgrünen krystallinischen Pulver bestand, das in Säuren nur schwer löslich war.

In dem Vorderteil des Verbrennungsrohres (zwischen Schiffchen und Vorlage) befand sich wiederum eine 15 cm lange Schicht Glaswolle, um das von dem Gasstrom mitgerissene Uranchlorid zurückzuhalten. Die Reaktion beginnt bei einer mäßig hohen Temperatur und ist von der Bildung brauner Dämpfe von Uranchlorid begleitet, die sich auf den kühleren Teilen des Rohres zu einem dunkelbraunen, fast schwarzen Sublimat niederschlagen. Zur vollständigen Zersetzung von 0,6 g des Salzes muß man 2 Stunden lang erhitzen, wobei das Schiffchen schließlich in dunkle Rotglut gerät. Das Rohr wird nach dem Abkühlen mit kochender verdünnter Salzsäure ausgewaschen, in der sich die gebildeten Uranverbindungen leicht lösen. Das Uran fällt man aus der Lösung mit Ammoniak und wägt es als Oxyduloxyd. Das

Vanadin im Destillat bestimmten wir durch Titration mit Kaliumpermanganat.

Die Kontrolle erfolgte nach der unter Kobalt beschriebenen Schmelzmethode, während das Wasser in einer besonderen Probe des Salzes wieder nach der Jannaschschen Methode bestimmt wurde.

Analysen:

1. Nach der Tetrachlorkohlenstoffmethode.

0,6100 g verbrauchten 40,0 ccm $KMnO_4$ (1 ccm = 0,00537 g V_2O_5)
= 0,2148 g V_2O_5
= 35,21 % V_2O_5
und gaben 0,3873 g U_3O_8
= 0,3727 g UO_2
= 61,09 % UO_2.

2. Kontrollanalyse.

a) 0,4228 g verbrauchten 27,9 ccm $KMnO_4$ (1 ccm = 0,00537 g V_2O_5)
= 0,1497 g V_2O_5
= 35,43 % V_2O_5;

b) 0,9607 g gaben 0,0345 g H_2O
= 3,59 % H_2O.

	Tetrachlorkohlenstoff-methode	Kontroll-analyse
Uranoxyd	61,09	60,98 %
Vanadinsäure	35,21	35,43 „
Wasser	3,59	3,59 „

16. Trennung der Vanadinsäure von Thorium.

Das zur Analyse benutzte Präparat wurde durch Fällung einer Thoriumnitratlösung mit metavanadinsaurem Ammoniak dargestellt, und bildete ein hellgelbes, in Wasser unlösliches Pulver. Mit verdünnter Säure behandelt, scheidet sich zunächst Vanadinsäure aus, die sich beim Erwärmen allmählich auflöst. Thoriumvanadat wird sehr leicht von Tetrachlorkohlenstoffdampf angegriffen, so daß die Zersetzung von 0,4 g des Salzes schon nach einem viertelstündigen gelinden Erhitzen vollständig ist. Das Thorium bleibt im Schiffchen als weißes wasserfreies Chlorid zurück, und man muß dasselbe sehr vorsichtig mit salzsäurehaltigem Wasser aufnehmen, da es mit letzterem heftig reagiert und dabei Teilchen des Salzes aus dem Becherglase hinausgeschleudert werden können. Die so

erhaltene Lösung filtriert man und fällt das Thorium alsdann durch Ammoniak. Zur Kontrolle haben wir das Vanadin in einer Probe des Salzes durch Titration mit Permanganat bestimmt, während das Thorium aus der Differenz berechnet wurde. Versuche, das Thorium direkt durch Schmelzen des Salzes mit Natriumcarbonat und Ausziehen mit Wasser zu bestimmen, glückten nicht, da das Thoriumoxyd wegen seiner äußerst feinen Beschaffenheit sich nicht filtrieren und auswaschen ließ. Auch die Fällung des Thoriums als Oxalat in saurer Lösung lieferte keine brauchbaren Resultate. Das Wasser bestimmten wir in einer besonderen Probe, wie schon angegeben.

Analysen:

1. Nach der Tetrachlorkohlenstoffmethode.

0,4163 g verbrauchten 33,8 ccm $KMnO_4$ (1 ccm = 0,00542 g V_2O_5)
= 0,1832 g V_2O_5
= 44,00 % V_2O_5
und gaben 0,2009 g ThO_2
= 48,25 % ThO_2.

2. Kontrollanalyse.

a) 0,3699 g gaben 0,0275 g H_2O
= 7,46 % H_2O;

b) 0,3743 g verbrauchten 30,4 ccm $KMnO_4$ (1 ccm = 0,00542 g V_2O_5)
= 0,1647 g V_2O_5
= 44,02 % V_2O_5.

	Tetrachlorkohlenstoff-methode	Kontroll-analyse
Thoriumoxyd	48,25	— %
Vanadinsäure	44,00	44,02 „
Wasser	7,46	7,46 „

17. Trennung der Vanadinsäure von Silber.

Das Silbervanadat erhielten wir durch Fällung einer Silbernitratlösung mit Ammoniummetavanadat, wobei das Salz sich als ein hellgelber Niederschlag ausschied. Derselbe wurde abfiltriert und mit heißem Wasser gut ausgewaschen. Das Salz mußte 2 Stunden lang in Tetrachlorkohlenstoffdampf erhitzt werden, zuerst gelinde, dann aber nach und nach stärker, bis schließlich das gebildete Silberchlorid eben schmilzt. Bei zu rascher Steigerung der Temperatur am Anfang werden

Teilchen von unzersetztem Salze im geschmolzenen Silberchlorid eingeschlossen und so dem Angriff entzogen. Es ist daher ratsam, die Substanz auf zwei Schiffchen zu verteilen, so daß dem Gase eine möglichst große Oberfläche dargeboten wird. Das Silber wird direkt im Schiffchen als Chlorid gewogen. Nach dem Auflösen des letzteren durch Digerieren mit Ammoniak konnte man beim Ansäuern und Prüfen mit Wasserstoffsuperoxyd keine auf Vanadin hindeutende Färbung wahrnehmen. Die Vanadinsäure im Destillat bestimmten wir nach der Titriermethode.

Die Kontrollanalyse führten wir in diesem Falle durch Auflösen einer gewogenen Menge des Salzes in verdünnter Salpetersäure und Bestimmen des Silbers durch Fällung als Chlorid aus, wobei die Vanadinsäure in der Lösung zurückbleibt. Ein anderer Teil des Salzes wurde in heißer verdünnter Schwefelsäure aufgelöst und das Vanadin durch Titration bestimmt.

Analysen:

1. Nach der Tetrachlorkohlenstoffmethode.

0,2866 g des Salzes gaben 0,1961 g AgCl
= 0,1583 g Ag_2O
= 55,31 % Ag_2O
und verbrauchten 23,9 ccm $KMnO_4$ (1 ccm = 0,00537 g V_2O_5)
= 0,1283 g V_2O_5
= 44,78 % V_2O_5.

2. Kontrollanalyse.

a) 0,9712 g gaben 0,6665 g AgCl
= 0,5388 g Ag_2O
= 55,48 % Ag_2O;

b) 0,2660 g verbrauchten 22,02 ccm $KMnO_4$ (1 ccm = 0,00537 g V_2O_5)
= 0,1182 g V_2O_5
= 44,45 % V_2O_5.

	Tetrachlorkohlenstoff-methode	Kontroll-analyse
Silberoxyd	55,31	55,48 %
Vanadinsäure	44,78	44,45 „

18. Trennung der Vanadinsäure von Kupfer.

Das Kupfervanadat des Handels bildet ein dunkelblaues, krystallinisches Pulver, das in Wasser unlöslich ist und beim Erwärmen mit Säuren nur langsam in Lösung geht.

Bei der Analyse dieses Salzes muß man einen Pfropfen Glaswolle in den vorderen Teil des Rohres zwischen Schiffchen und Vorlage einschalten, da das gebildete Kupferchlorid ziemlich flüchtig ist und ohne diese Vorrichtung leicht kleine Mengen davon mit der Vanadinsäure zusammen übergehen würden. Der größere Teil des Vanadins wird bei gelinder Hitze ausgetrieben, zur vollständigen Zersetzung von 0,4 g des Salzes war jedoch $1^1/_2$ stündiges Erhitzen bis zur Rotglut notwendig. Ein Teil des gebildeten Kupferchlorids sublimiert in purpurfarbenen Dämpfen, die sich an den kälteren Partien des Rohres zu einer braunen, in Wasser leicht löslichen festen Substanz verdichten. Ein anderer Teil bleibt als weiße Masse im Schiffchen zurück, welche offenbar wesentlich aus Kupferchlorür besteht. Nach beendetem Versuch wäscht man das Rohr mit verdünnter Salzsäure aus und erwärmt den Rückstand im Schiffchen mit mäßig konzentrierter Salzsäure, worin er sich leicht löst, während er im Wasser unlöslich ist. Nun dampft man das Ganze unter Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd zur Trockne ein, um damit das Cuprosalz vollständig in das Cuprisalz überzuführen. Der Rückstand wird mit Wasser und einigen Tropfen Salzsäure aufgenommen und das Kupfer kochendheiß durch Zugabe von Kalilauge unter möglichster Vermeidung eines Überschusses gefällt und als Oxyd gewogen. In der Kontrollanalyse haben wir in einem Teil des Salzes die Vanadinsäure durch Titration und in einer zweiten Probe das Kupfer durch Fällung als Metall mit chemisch reinem Zink in einer Platinschale bestimmt.

Analysen:

1. Nach der Tetrachlorkohlenstoffmethode.

0,3623 g verbrauchten 51,35 ccm $KMnO_4$ (1 ccm = 0,00542 g V_2O_5)
= 0,2783 g V_2O_5
= 76,82 % V_2O_5
und gaben 0,0852 g CuO
= 23,51 % CuO.

2. Kontrollanalyse.

a) 0,6060 g verbrauchten 86,0 ccm $KMnO_4$ (1 ccm = 0,00542 g V_2O_5)
= 0,4660 g V_2O_5
= 76,91 % V_2O_5;

b) 0,4253 g gaben 0,0792 g Cu
= 0,0993 g CuO
= 23,34 % CuO.

	Tetrachlorkohlenstoff-methode	Kontroll-analyse
Kupferoxyd	23,51	23,34 %
Vanadinsäure	76,82	76,91 „

19. Analyse von Vanadinit.

Das zur Analyse verwandete Mineral bestand aus kleinen, roten, säulenförmigen Krystallen, die aus Yuma County, Arizona (Verein. St.) stammten. Die Analyse nahm folgenden Verlauf. Von dem fein gepulverten Mineral wurden 0,4—0,5 g in einem Porzellanschiffchen im Tetrachlorkohlenstoffstrom erhitzt, zuerst gelinde, schließlich zur Rotglut, bis das bei der Reaktion entstandene Bleichlorid geschmolzen und von dunklen Flecken unzersetzten Erzes gänzlich frei erschien, was ungefähr 2 Stunden dauerte. Der vordere Teil des Rohres enthielt eine 15 cm lange Schicht bleifreier Glaswolle, um das Mitreißen von Bleichlorid, das in kleiner Menge immer in das Rohr aus dem Schiffchen heraussublimiert, zu verhüten. Nach dem Abkühlen löst man das zum größten Teil im Schiffchen zurückbleibende Bleichlorid in warmem, salzsäurehaltigem, frisch bereitetem Chlorwasser. Die kleine Menge Bleichlorid, welches in das Rohr hineinsublimiert, löst man mit kochendem, salzsäurehaltigem Wasser auf, wobei das verjüngte Ende des Rohres mit einem Stück Gummischlauch und Quetschhahn zu verschließen ist, um dann das Rohr senkrecht einklammern zu können. Alle das Blei enthaltende Lösungen engt man ein, bis das freie Chlor vertrieben ist, filtriert von einer etwa vorhandenen geringen Menge Gangart und fällt am Ende das Blei als Sulfat mit Schwefelsäure und Alkohol. Das Destillat dampft man mit einem Überschuß von Salpetersäure auf dem Wasserbade zur Trockne ein, löst den Rückstand in verdünnter Schwefelsäure und schlägt das vorhandene Arsen bei Wasserbadhitze durch einen stundenlangen Schwefelwasserstoffstrom nieder. Das so gefällte Arsensulfür wurde nach bekannter Weise auf einem Filter direkt gewogen. Kocht man jetzt das erhaltene Arsenfiltrat unter Zuleitung von Kohlensäure so lange, bis jeder Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist, filtriert danach den dabei ausgeschiedenen Schwefel ab, so kann jetzt die Vanadinsäure in

dem wenigstens 70° heißen Filtrat unmittelbar mit Kaliumpermanganat titriert werden. Diese Lösung, wie auch das Filtrat von dem Bleisulfat, prüften wir noch auf Phosphorsäure, doch ließ sich keine darin nachweisen.

Das in dem Mineral vorhandene Chlor bestimmt man in einer getrennten Probe durch richtiges Lösen in Salpetersäure und Fällen mit Silbernitrat.

Analyse:

0,3279 g gaben 0,3331 g $PbSO_4$ = 0,2432 g PbO,
„ 0,0186 g As_2S_3 = 0,0185 g As_2O_5,
„ 0,0018 g Gangart
und verbrauchten 13,7 ccm $KMnO_4$ (1 ccm = 0,00415 g V_2O_5)
= 0,0568 g V_2O_5.
0,3166 g gaben 0,0335 g AgCl
= 0,0085 g Cl.

Bleioxyd	66,58 %	
Vanadinsäure	17,34 „	(17,23, 17,48 %)
Arsensäure	5,67 „	
Bleichlorid	10,23 „	
Gangart	0,54 „	
	100,36 %	

Um die Genauigkeit der Methode zu bestätigen, wurden zwei alleinige Bestimmungen des Vanadins nach demselben Verfahren ausgeführt.

0,4960 g lieferten ein Destillat, das 20,6 ccm $KMnO_4$ verbrauchte (1 ccm = 0,00415 g V_2O_5)
= 0,0854 g V_2O_5
= 17,23 % V_2O_5
und 0,4285 g verbrauchten 18,05 ccm $KMnO_4$
= 0,0749 g V_2O_5
= 17,48 % V_2O_5.

Analyse von Endlichit aus Hillsborough, New Mexico.

Dieses Mineral erwies sich, obgleich es als Endlichit gekauft worden war, bei der Analyse als Vanadinit.[1]) Es bestand aus gelben, durchsichtigen, säulenförmigen Krystallen. Die Analyse wurde in ganz gleicher Weise wie diejenige des Vanadinits ausgeführt. Auch hier konnte man Phosphorsäure

[1]) Vgl. Goldschmidt u. Jannasch, Z. f. Krystallogr. 32, 567.

weder im Filtrat vom Bleisulfat noch beim Vanadin nachweisen.

Analyse:

0,4645 g gaben 0,4911 g $PbSO_4$ = 0,3612 g PbO,
„ 0,0028 g As_2S_3 = 0,0027 g As_2O_5
und verbrauchten 22,65 ccm $KMnO_4$ (1 ccm = 0,00415 g V_2O_5)
= 0,0939 g V_2O_5.
0,2479 g gaben 0,0267 g AgCl = 0,0064 g Cl.

Bleioxyd	69,31 %
Vanadinsäure	20,23 „
Arsensäure	0,56 „
Bleichlorid	10,57 „
	100,63 %

20. Analyse von Carnotit.

Die Analyse dieses Minerals, das von den amerikanischen Vanadinerzen am häufigsten vorkommt, wurde mit einem Material ausgeführt, das aus einer hellgelben, leicht zerreiblichen Masse bestand und aus Montrose County, Colorado, Ver. St. von Amerika, stammte. Wir erhielten dasselbe von der Firma Krantz in Bonn.

Eine gewogene Menge des fein gepulverten Minerals wurde in ein Quarzschiffchen gebracht und nach vorhergehendem Erhitzen in einem Kohlensäurestrom, zur Entfernung des vorhandenen Wassers, 2 Stunden lang im Tetrachlorkohlenstoffdampf auf dunkle Rotglut erhitzt. Nach Ablauf dieser Zeit erschien der Rückstand im Schiffchen vollkommen weiß und ein reichliches Sublimat von Eisen- und Uranchlorid hatte sich im Rohr gebildet. Das Mitübersublimieren von Uran- und Eisenchlorid in die Vorlage verhinderten wir durch eine 15 cm lange Schicht von Glaswolle, die sich zwischen dem Schiffchen und dem Ende des Rohres befand. Das Destillat enthielt das gesamte Vanadin, dessen Bestimmung in der üblichen Weise durch Titration erfolgte. Das Rohr wurde mit kochender verdünnter Salzsäure ausgewaschen, die Lösung filtriert und in einer großen Platinschale verdampft. In dasselbe Gefäß brachten wir auch den Rückstand vom Schiffchen. Nach dem Eindampfen zur Trockne auf dem Wasserbade nahmen wir den Rückstand mit verdünnter Salzsäure auf und filtrierten vom Quarz ab. Die Trennung von

Eisen und Uran im Filtrat erfolgte nach der Hydroxylaminmethode von Jannasch [1]), wobei zur Inlösunghaltung des Urans 3—4 g Hydroxylaminchlorid zur Verwendung kamen. Das Filtrat vom Eisenoxyd dampften wir zweimal mit konzentrierter Salpetersäure auf dem Wasserbade zur Trockne ein, um die Hydroxylaminsalze zu zerstören und fällten dann das Uran mit ammoniumchloridhaltigem Ammoniak. Im Filtrat von diesem Niederschlag fällten wir das Calcium durch Ammoniumoxalat, dampften das neue Filtrat zur Trockne ein und glühten den Rückstand schwach zur Verjagung geringer Ammonsalzmengen, worauf schließlich die Trennung von Magnesia und den Alkalien nach der Quecksilbermethode erfolgte. Da eine vorausgehende qualitative Analyse gezeigt hatte, daß kein anderes Alkali als Kalium vorlag, konnten wir dieses direkt im Filtrat von der Magnesia durch Eindampfen mit Schwefelsäure und Wägen als Sulfat bestimmen. Die Niederschläge von Eisen und Uran prüften wir nach dem Wägen und erkannten sie als rein, die Trennung war also hier nach einer einzigen Fällung bereits eine vollständige. Wasser und Kohlensäure wurden in getrennten Proben des Minerals nach den Methoden von Jannasch [2]) bestimmt.

Analysen:

1. 0,5871 g gaben 0,3362 g SiO_2,
„ 0,1003 g U_3O_8 = 0,0963 g UO_2,
„ 0,0332 g Fe_2O_3,
„ 0,0105 g CaO,
„ 0,0088 g MgO,
„ 0,0575 g K_2SO_4 = 0,0310 g K_2O
und verbrauchten 10 ccm $KMnO_4$ (1 ccm = 0,00415 g V_2O_5)
= 0,0415 g V_2O_5.
2. 0,7249 g gaben 0,4168 g SiO_2,
„ 0,1210 g U_3O_8 = 0,1162 g UO_2,
„ 0,0397 g Fe_2O_3,
„ 0,0120 g CaO,
„ 0,0091 g MgO,
„ 0,0707 g K_2SO_4 = 0,0382 g K_2O
und verbrauchten 12,3 ccm $KMnO_4$ (1 ccm = 0,00415 g V_2O_5)
= 0,0510 g V_2O_5.
3. 0,8226 g gaben 0,0340 g H_2O.
4. 1,8042 g gaben 0,0190 g CO_2.

[1]) Prakt. Leitfaden, 2. Aufl., S. 162.
[2]) Daselbst S. 20 und Chem. Centr. 1908, I, S. 410.

	1.	2.	3.[1])
Uranoxyd . . .	16,40	16,04	42,68 %
Eisenoxyd . . .	5,65	5,47	14,70 „
Kaliumoxyd . . .	5,29	5,27	13,76 „
Vanadinsäure . .	7,06	7,04	18,37 „
Wasser	4,13	4,13	10,49 „
Kalk	1,78	1,65	— „
Magnesia	1,49	1,25	— „
Kohlensäure . .	1,05	1,05	— „
Quarz	57,26	57,49	— „
	100,11	99,39	100,00 %

21. Analyse von Patronit.

Von diesem merkwürdigen (von Hillebrand, Journ. Am. Chem. Soc. **29**, No. 7, Juli 1907, beschriebenen und analysierten) Mineral standen uns ca. 25 g in kleinen, schwärzlichen, koksartig aussehenden Bruchstücken aus dem Heidelberger Mineraliencomptoir von Dr. Blatz zur Verfügung. Der Fundort des Minerals ist in der Nähe von dem Cerro de Pasco, Peru. Es ist seiner Natur nach als ein Sulfid des Vanadins zu betrachten, aber mit einer großen Anzahl anderer Verbindungen vermengt. Eine vollständige Analyse desselben lag außerhalb des Rahmens unserer Arbeit. Zur besseren Orientierung teilen wir jedoch die Hillebrandsche Analyse an dieser Stelle mit:

Schwefel	58,79 %
Vanadin	19,53 „
Molybdän	0,18 „
Eisen	2,92 „
Nickel	1,87 „
Kohlenstoff	3,47 „
Kieselsäure	6,88 „
Titanoxyd	1,53 „
Aluminiumoxyd	2,00 „
Eisenoxyd	0,20 „
Alkalien	0,10 „
Wasser	1,90 „
Sauerstoff	0,38 „
	99,75 %

[1]) Nach Abzug der Verunreinigungen.

Die Bestimmung des Vanadins geschah folgendermaßen: Wir erhitzten 0,7 g des Minerals im Porzellanschiffchen in einem Kohlensäurestrom, bis alle Feuchtigkeit ausgetrieben war und kein neues Sublimat von Schwefel mehr im Rohr erschien. Darauf leiteten wir einen Strom von Tetrachlorkohlenstoffdampf über das Mineral unter allmählicher Steigerung der Temperatur auf dunkle Rotglut. Das Übergehen von Eisenchlorid bis in die Vorlage wird durch einen Glaswollepfropfen im Vorderteile des Rohres, wie bei der Analyse des Carnotits, verhindert. Die Austreibung des Vanadins ist nach einer Stunde vollendet, worauf die Bestimmung desselben im Destillat nach dem üblichen Verfahren geschehen kann. Den Rückstand von Metallchloriden usw. im Schiffchen und im Rohr untersuchten wir nach Beendigung der Destillation auf etwa noch vorhandene Spuren von Vanadin, fanden ihn aber frei davon.

Analysen:

1. 0,6103 g verbrauchten im Destillat 30,0 ccm $KMnO_4$ (1 ccm = 0,00542 g V_2O_5)

= 0,1626 g V_2O_5
= 26,64 % V_2O_5
= 14,95 „ V.

2. 0,4159 g verbrauchten im Destillat 20,4 ccm $KMnO_4$ (1 ccm = 0,00542 g V_2O_5)

= 0,1105 g V_2O_5
= 26,58 % V_2O_5
= 14,92 „ V.

Aus obigen Analysen geht hervor, daß der im Handel vorkommende Patronit keine konstante Zusammensetzung besitzt, sondern in seinem Vanadingehalt sehr wechselt.

Als Kontrolle der Genauigkeit unserer Methode wurde eine Bestimmung des Vanadins nach einem Verfahren ausgeführt, das sich auf die Hillebrandsche Beobachtung stützt, wonach man das Vanadin des Minerals durch Behandlung mit Kalilauge vollständig extrahieren kann. Hierzu erwärmten wir 0,39 g des fein gepulverten Minerals unter Umrühren in einer bedeckt gehaltenen Platinschale auf dem Wasserbade 5 Stunden lang mit starker Kalilauge, verdünnten diese Lösung mit kaltem Wasser, filtrierten sie und wuschen den unlöslichen Rückstand sehr gründlich mit kochendem Wasser aus. Der

so erhaltene Rest erwies sich nach dem Digerieren mit starker Salpetersäure und Verdünnen bei der Prüfung mit Wasserstoffsuperoxyd als vanadinfrei. Das alkalische Filtrat, welches eine tiefrote Farbe besaß von Kaliumthiovanadat, wurde mit Salpetersäure angesäuert, eingedampft und der Rückstand bis zur völligen Zerstörung der vorhandenen Sulfide für sich mit konzentrierter Salpetersäure anhaltend erwärmt. Alle Salpetersäure verjagten wir danach durch Erhitzen mit überschüssiger Schwefelsäure, verdünnten schließlich mit Wasser und fügten zu der gelb gefärbten Vanadinsäurelösung Permanganatflüssigkeit bis zur dauernden Rosafärbung, um so auch andere neben der Vanadinsäure in der Lösung etwa vorhandene oxydable Verbindungen vollkommen zu oxydieren. Nun erst wurde die Reduktion der Vanadinsäure zu Vanadylsulfat durch Einleitung von schwefliger Säure usf. behufs nachfolgender Titration der Vanadinsäure mit Kaliumpermanganat vorgenommen.

Analyse:

0,3943 g verbrauchten 19,4 ccm $KMnO_4$ (1 ccm = 0,00542 g V_2O_5)
= 0,1052 g V_2O_5
= 26,69 % V_2O_5
= 14,97 „ V.

Die genaue Übereinstimmung des Resultates nach obigem Verfahren mit demjenigen der Tetrachlorkohlenstoffmethode liefert den sicheren Beweis, daß der von uns analysierte Patronit tatsächlich nur etwa 15 % Vanadin enthielt.

22. Analyse einer vanadinhaltigen Steinkohle aus Amerika.

Eine gewogene Menge der Kohle wurde zunächst in einem Kohlensäurestrom erhitzt, um Wasser und andere flüchtige Substanzen zu vertreiben und dann im Tetrachlorkohlenstoffstrom eine Stunde lang auf dunkle Rotglut gebracht. Der vordere Teil des Rohres enthielt eine Schicht Glaswolle von 15 cm Länge, die wir nur sehr gelinde erhitzten, um Eisen usw. am Überdestillieren in die Vorlage zu verhindern. Das Vanadin destillierte rasch über. Nach einstündiger Erhitzungsdauer ließen wir das Rohr sich abkühlen und prüften nun den

Schiffchenrückstand durch Auflösen in Säure und Zugabe von Wasserstoffsuperoxyd auf Vanadin, aber mit negativem Ergebnis. Das in das Dettillat übergegangene Vanadin bestimmten wir wie gewöhnlich durch Titration mit Kaliumpermangatlösung nach vorangegangener Reduktion desselben zu Vanadylsulfat und erzielten die folgenden Werte:

Analysen:

1. 0,3783 g verbrauchten im Destillat 8,38 ccm $KMnO_4$ (1 ccm = 0,00547 g V_2O_5)
   = 0,0458 g V_2O_5
   = 12,11 % V_2O_5.
2. 0,5857 g verbrauchten 13 ccm $KMnO_4$ (1 ccm = 0,00547 g V_2O_5)
   = 0,0711 g V_2O_5
   = 12,14 % V_2O_5.

Desgleichen unternahmen wir zwei Aschenbestimmungen in der vorliegenden Steinkohle, welche den folgenden Gehalt ergaben:

1. 0,5981 g lieferten 0,1854 g Asche = 30,99 %.
2. 1,7195 g lieferten 0,5344 g Asche = 31,11 %.

Der Prozentgehalt von Vanadinsäure in der Asche besitzt danach die Höhe von 39,03 %.

23. Analyse von Chromeisenstein.

Da unsere Experimente gezeigt hatten, daß Tetrachlorkohlenstoff eine so energische Wirkung auf Vanadinmineralien bereits bei mäßig hohen Temperaturen ausübt, beschlossen wir, nunmehr die in der Natur vorkommenden Chromverbindungen damit aufzuschließen und wählten hierzu zunächst den Chromeisenstein. Bekanntlich ist dieses Mineral sehr widerstandsfähig, so daß es als feinstes Pulver sehr lange mit Flußmitteln geschmolzen werden muß, um eine vollkommene Zersetzung desselben zu erzielen.[1]) Zunächst erhitzten wir (als qualitativen

[1]) Übersicht der gebräuchlichsten Chromeisensteinaufschließungsmethoden: P. Hart, dies. Journ. 67, 320; Calvert, Dingl. Polytechn. Journ. 125, 466; C. O'Neill, Chem. News 1862, S. 199 und Z. f. analyt. Chem. 1, 497; Ondesleys, Chem. News 1862, S. 254 und Z. f. analyt. Chem. 1, 498; T. S. Hunt, Sill. Am. Journ. (2) 5, 418; T. A. Genth, Chem. News 1862, S. 32 und Z. f. analyt. Chem. 1, 498; T. Brit-

Vorversuch) eine kleine Menge (ca. 0,5 g) des sehr fein gepulverten Minerals in einem Porzellanschiffchen im Tetrachlorkohlenstoffdampf bis auf helle Rotglut. Erst bei dieser Temperatur wurde das Mineral lebhaft angegriffen, was sich an der Bildung großer Mengen dunkelrotbrauner, leicht flüchtiger Dämpfe von Ferrichlorid zeigte. Bei der Fortsetzung des Erhitzens erschien sodann ein purpurrotes Sublimat, das sich ohne Schwierigkeit ebenfalls in die Vorlage übertreiben ließ. Nach halbstündigem Erhitzen auf Rotglut erschien der Rückstand im Schiffchen ganz weiß und bei seiner Untersuchung war er vollständig frei von Eisen und auch von Chrom. Er bestand nur aus Kieselsäure, Calcium- und Magnesiumchlorid. Das Chrom in der Vorlage war zum Teil als Chromchlorid gelöst, zum Teil darin in Gestalt eines rötlich-violetten unlöslichen Pulvers suspendiert. Dasselbe löste sich auch nicht beim Eintrocknen der Flüssigkeit unter Zusatz von Salpetersäure.

Dieser wider Erwarten erfolgreiche Aufschluß des Chromeisensteins in Tetrachlorkohlenstoffdampf veranlaßte uns sofort zu einem quantitativen Versuche. Als Material hierzu diente uns ein Chromeisensand aus Maryland, Ver. St. Von diesem sehr fein gepulverten Mineral erhitzten wir 0,6—0,7 g auf die beschriebene Weise im Tetrachlorkohlenstoffdampf, bis sich im Rohr kein neues Sublimat mehr bildete und der Rückstand im Schiffchen weiß erschien, was nach $^3/_4$ Stunden der Fall war. Wir haben vorerst nicht versucht, die entstehenden Metallchloride im Rohr zurückzuhalten, sondern es wurden alle flüchtigen Produkte bei mäßiger Rotglut in die Vorlage, welche 200 ccm Wasser und 50 ccm konzentrierte Salzsäure enthielt, übergetrieben.

Das Schiffchen nahmen wir nach der Beendigung der Reaktion aus dem Rohr, führten dessen Inhalt in eine Platin-

---

ton, Chem. News 21, 266 und Z. f. analyt. Chem. 9, 487; Gibbs u. Dubois, Z. f. analyt. Chem. 3, 401; F. W. Clarke, ebenda 7, 463; F. C. Philips, ebenda 12, 189; F. N. Storer, ebenda 9, 71; F. E. Stoddart, ebenda 13, 86; R. Kayser, ebenda 15, 187; H. Hager, Researches 1, 163; A. Christomanos, Z. f. analyt. Chem. 17, 249; E. F. Smith, ebenda 17, 514; W. Dittmar, ebenda 18, 126; F. Fels, ebenda 18, 498; F. W. Sell, Journ. Chem. Soc. 1899, S. 293.

schale über und verdampften mit einem Überschuß von Salzsäure zur Trockne. Die abgeschiedene Kieselsäure filtrierten wir ab, fällten im Filtrat den Kalk mit Ammoniumoxalat und schließlich die Magnesia mit Natriumphosphat. Da der Kalkniederschlag durch Spuren von Manganoxyd verunreinigt war, trennten wir beide, indem wir den geglühten Niederschlag mit kalter, stark verdünnter Essigsäure behandelten, wobei das Manganoxyd ungelöst zurückblieb. Das Salzsäuredestillat dampften wir zur Trockne ein, nahmen den Rückstand mit verdünnter Salzsäure wieder auf und filtrierten von dem ungelöst Gebliebenen (Chromchlorid und organische Substanz) ab. Dieser unlösliche Rückstand wurde mit etwas Kalilauge erwärmt, die ihn leicht unter Bildung von grünem, salzsäurelöslichem Chromhydroxyd zersetzt. Zum Schluß fällten wir aus dieser salzsauren Lösung das Chrom mit Ammoniak und Hydroxylaminchlorid. Diejenige Lösung nun, welche den größeren Teil des Chroms und das ganze Eisen nebst Aluminium enthielt, machten wir mit Ammoniak alkalisch und trennten das Eisen und Aluminium von dem Chrom durch eine wiederholte Behandlung des Niederschlages mit Wasserstoffsuperoxyd. Die vereinigten Filtrate dampften wir in einer Porzellanschale zu einem kleinen Volumen, verjagten die Ammonsalze durch zweimaliges Eintrocknen mit konzentrierter Salpetersäure und fällten am Ende das Chrom wie oben mit Ammoniak bei Gegenwart von Hydroxylamin. Der Niederschlag von Eisen und Aluminium wurde getrocknet, in einen großen Silbertiegel gebracht, das Filter für sich verbrannt und die Asche hinzugegeben, worauf die Trennung durch die Natronschmelze erfolgte.[1]) Genau in der gleichen Art wurde noch eine zweite Analyse von demselben Chromeisenstein ausgeführt. Beide Analysen ergaben die folgenden Resultate:

1. 0,7210 g gaben 0,0224 g SiO_2,
„ 0,4026 g Fe_2O_3,
„ 0,0296 g Al_2O_3,
„ 0,2369 g Cr_2O_3,
„ 0,0033 g CaO,
„ 0,0024 g MnO,
„ 0,0296 g MgO.

[1]) Jannasch, Prakt. Leitfaden, 2. Aufl., S. 63.

2. 0,6013 g gaben 0,0134 g SiO_2,
„ 0,3649 g $Fe_2O_3 + Al_2O_3$,
„ 0,1937 g Cr_2O_3,
„ 0,0031 g CaO,
„ 0,0038 g MnO,
„ 0,0226 g MgO.

	1.	2.
Kieselsäure	3,10	2,22 %
Chromoxyd	32,85	32,21 „
Eisenoxydul und Eisenoxyd	55,84	60,68 „
Aluminiumoxyd	4,10	
Magnesia	4,10	3,75 „
Kalk	0,45	0,51 „
Manganoxyd	0,33	0,63 „
	100,77	100,00 %

Bei der zweiten Analyse konnte die Trennung von Eisen und Tonerde infolge eines zufälligen Verlustes nicht ausgeführt werden.

Endgültig wurde die vollkommene Aufschließung des Chromeisensteins durch Glühen im Tetrachlorkohlenstoffstrom auch noch dadurch bewiesen, daß wir die bei den beiden Analysen gewogene Kieselsäure mit Flußsäure und Schwefelsäure verflüchtigten, und im ersten Falle nur einen Glührückstand von 0,0017 g, im zweiten von 0,0013 g erhielten, Minimalbeimengungen, welche bei jeder Silicatanalyse aufzutreten pflegen.

24. Versuche über die Trennung von Vanadinsäure und Phosphorsäure.

Da die Vanadinsäure aus ihrem Natriumsalz durch Erhitzen in einem Strom von Tetrachlorkohlenstoff quantitativ ausgetrieben werden kann, während das Phosphat unter den gleichen Bedingungen unverändert bleibt, durfte man vermuten, daß die beiden Säuren auf Grund dieses ganz verschiedenen Verhaltens voneinander zu trennen seien. Um diese Vermutung experimentell zu prüfen, nahmen wir ein zuvor im Trockenschrank von allem Krystallwasser befreites Gemisch der Na-Salze der beiden Säuren und erhitzten dasselbe zwei Stunden lang in einem Tetrachlorkohlenstoffstrom auf dunkle

Rotglut, wobei eine Menge bräunlicher Dämpfe von $VOCl_3$ überdestillierten. Allein nach dem Abkühlen besaß der Schiffchenrückstand immer noch eine deutlich grünliche Farbe und lieferte in verdünnter Salzsäurelösung mit Wasserstoffsuperoxyd eine starke Vanadinreaktion. Vier derartige Versuche bei verschiedenen Temperaturen bis zu heller Rotglut und bis zu fünfstündigem Erhitzen zeigten, daß unter keinen Umständen die Zersetzung quantitativ verläuft. Die Menge des im Destillat gefundenen Vanadins wurde jedesmal ermittelt und ergab 85,21%, 85,01%, 84,58%, 86,66% des gesamten vorhandenen Vanadingehalts. Darauf machten wir den Versuch im Chlorstrom an Stelle von Tetrachlorkohlenstoff, aber auch hier mit ungefähr gleichartigem, negativem Ergebnis. Da die Gasstromversuche an sich versagten, versuchten wir nun, eine leichtere Zersetzung des Vanadins durch Beimischungen zu erreichen. Am nächsten lag hier der Gedanke des Zusatzes einer Chlorverbindung, und wählten wir daher zunächst das Natriumchlorid. Diesen Versuch führten wir folgendermaßen aus. Wir verrieben eine gewogene Menge (von je ca. 0,3 g) mit einer dreimal größeren Menge an Natriumchlorid in einem Achatmörser innig miteinander, brachten möglichst alles zunächst auf Glanzpapier und spülten die noch zurückbleibenden Reste unter Zuhilfenahme von neuem Kochsalz quantitativ nach, worauf wir dieses Gemenge in zwei Porzellanschiffchen annähernd gleichmäßig verteilten. Jetzt erhitzten wir erst in einem Kohlensäurestrom zur Vetreibung des vorhandenen Wassers und ließen alsdann einen Tetrachlorkohlenstoffstrom das Rohr durchstreichen, die Hitze allmählich bis zur hellen Rotglut steigernd.

Nach zweistündigem Erhitzen enthielt der Schiffchenrückstand, wie eine Prüfung mit Salzsäure und Wasserstoffsuperoxyd zeigte, nur noch geringe Spuren von Vanadinsäure, hingegen fanden wir zu unserer Überraschung ein gleiches auch für die Phosphorsäure. Da unter diesen Versuchsbedingungen die beiden Säuren gleichzeitig in die Vorlage überdestillierten, war selbstverständlich auch ihre Trennung auf diesem Wege ausgeschlossen, allein eine neue Methode entdeckt worden, die Phosphorsäure aus ihrem Natriumsalz im Tetrachlorkohlenstoffstrome auch ohne Zumischung von Kieselsäure quantitativ

zu isolieren. Zunächst stellten wir einige Versuche an, um zu erfahren, ob das Zurückbleiben des Vanadins im Schiffchen ohne Kochsalzzusatz nicht etwa mechanischer Natur sei, was insofern möglich erschien, als das Gemisch der beiden Natriumsalze sich beim Erwärmen in eigenem Krystallwasser auflöst und beim weiteren Erhitzen zu einer harten Masse zusammenbackt. Zu diesem Zwecke wählten wir vergleichsweise die Bariumsalze der Säuren, welche unlösliche, wasserfreie Pulver darstellen. Wir erhitzten ein solches Gemisch 2 Stunden lang im Tetrachlorkohlenstoffstrom auf helle Rotglut und erhielten auf diese Weise erheblich bessere Resultate für die Vanadinsäure, welche bis zu 97% des Gesamtgehalts überdestillierte. Immerhin gelang es nicht, eine quantitative Verflüchtigung derselben herbeizuführen. Der Rückstand im Schiffchen färbte sich immer grünlich, was auf die Bildung einer komplexen Verbindung der Vanadinsäure mit der Phosphorsäure, die sich im Tetrachlorkohlenstoffstrome nicht zerlegen läßt, hindeutete. Um diese Annahme zu prüfen, stellten wir Phosphorvanadylvanadat her, indem wir das durch mäßiges Erhitzen von Ammoniummetavanadat erhaltene Gemisch von Vanadinoxyden mit einer Lösung von Natriumphosphat zusammenkochten, von etwa ungelöstem Anteil filtrierten und diese Flüssigkeit bis zum Krystallisationspunkte einengten. Eine Probe von dem so erhaltenen Phosphovanadat erhitzten wir jetzt nach Entwässerung desselben 2 Stunden lang im Tetrachlorkohlenstoffstrome auf helle Rotglut, und konnten damit feststellen, daß sich daraus keine Spur von Vanadin verflüchtigt hatte.

Das Mißlingen der Trennung der Vanadinsäure und Phosphorsäure durch einfaches Erhitzen ihres Gemenges im Tetrachlorkohlenstoffstrome scheint demnach auf der in der Glühhitze teilweise stattfindenden Bildung eines komplexen Phosphovanadats herzurühren.

Da wir aber gefunden hatten, daß bei einem zweistündigen Erhitzen eines Gemisches von Natriumphosphat und Natriumchlorid im Tetrachlorkohlenstoffstrome die Phosphorsäure bis auf Spuren sich mit verflüchtigen läßt, so erübrigt nur noch, durch einen Versuch festzustellen, ob diese Verflüchtigung auch restlos gelingen kann. Hierzu erhitzen wir ein bloßes Gemisch von Natriumchlorid und Natriumphosphat 5 Stunden

lang auf helle Rotglut im Tetrachlorkohlenstoffstrome und kochten danach den Inhalt des Schiffchens mit verdünnter Salpetersäure aus. Die so erhaltene Lösung lieferte keine gelbe Färbung mehr bei der Prüfung mit Molybdänlösung und war daher phosphorsäurefrei. Im Destillat bestimmten wir die Phosphorsäure nach vorangegangenem Eindampfen durch Fällung mit Magnesiamixtur mit dem folgenden Resultat:

0,3305 g gaben 0,1074 g $Mg_2P_2O_7$
= 0,0685 g P_2O_5
= 20,72 % P_2O_5. Theorie 20,20 % P_2O_5,

woraus hervorgeht, daß sich die Phosphorsäure des Natriumphosphats durch Beimischung von Kochsalz ebenfalls quantitativ im Tetrachlorkohlenstoffstrome austreiben läßt, wie unter gleichzeitiger Vermengung mit Kieselsäure.

25. Verflüchtigung der Titansäure.

Die Beobachtung, daß Titansäure sich durch Zersetzung mittels Tetrachlorkohlenstoffs bei hohen Temperaturen als Chlorid verflüchtigen läßt, wurde in ausschließlich qualitativer Hinsicht von Demarçay[1]) gemacht, nachdem die ersten von L. Meyer[2]) unternommenen Versuche ein negatives Resultat geliefert hatten.

Zuerst bildete sich ein gelber krystallinischer Stoff, der das von Friedel und Guérin beschriebene Oxychlorid zu sein scheint und der sich bei weiterem Erhitzen im Tetrachlorkohlenstoffdampf in das Chlorid umwandelt. Somit war noch der quantitative Verlauf der Reaktion zwischen Tetrachlorkohlenstoff und Titansäure festzustellen. Der erste von uns in dieser Richtung unternommene Versuch ergab unmittelbar, daß Titansäure sich beim Erhitzen im Tetrachlorkohlenstoffdampfe quantitativ verflüchtigen läßt. Es konnte nämlich bei Anwendung von 0,4523 g vorher geglühter Titansäure und bei einem halbstündigen Glühen kein wägbarer Rückstand mehr im Schiffchen nachgewiesen werden. Es blieb jetzt nur noch übrig, das Titan aus dem tetrachlorkohlenstoffhaltigen Destillat abzuscheiden. Das übergegangene Titan hatte sich in der

[1]) Compt. rend. **104**, 111 (1887).
[2]) Ber. **20**, 681 (1887).

aus verdünnter Salzsäure bestehenden Vorlageflüssigkeit vollkommen aufgelöst und nur ein kleiner Teil sich an der Mündung des Abflußrohres als weißer Beschlag abgesetzt. Alles Destillat wurde nun zur Verjagung des Tetrachlorkohlenstoffs zunächst bei bedeckter Schale auf dem Wasserbade erwärmt und dann offen bis zur Trockne eingedampft. Hierbei sah man, daß sich die Flüssigkeit gleich von Beginn der Erwärmung an trübte und allmählich reichliche Mengen Titansäure in flockiger Form zur Ausscheidung gelangten. Der Rückstand wurde mit Wasser und wenig Salzsäure aufgenommen und schließlich das Titan in der erhaltenen Lösung mit Ammoniak gefällt, abfiltriert, geglüht und gewogen. Das Filtrat erwies sich nach der Wasserstoffsuperoxydreaktion als titanfrei. Die gefundene Titansäure betrug 0,4060 g, also nur 89,76% der angewandten Substanz, ein Resultat, welches um 10,24% zu niedrig ausfiel. Ein zweiter in gleicher Weise ausgeführter Versuch ergab einen noch größeren Verlust. Aus 0,3965 g angewandter Substanz ließen sich nur 0,3377 g TiO_2 aus dem Destillat gewinnen, so daß der Verlust an Titandioxyd 14,83% betrug.

Es lag die Vermutung nahe, daß die hier zweifellos durch Verflüchtigung des Titans beim Eindampfen beobachteten Verluste durch die Bildung eines Chlortitans entstehen. Diesen Verlust suchten wir nun durch Zusatz von Salpetersäure bzw. Schwefelsäure zur Vorlageflüssigkeit zu verhindern. In der Tat zeigten zwei, unter Anwendung verdünnter Salpetersäure bzw. Schwefelsäure als Vorlageflüssigkeit ausgeführte Versuche, daß die Verluste bis auf 5,99% bzw. 4,12% herabgemindert werden konnten, was die folgenden erhaltenen Zahlen zeigen.

Vorlageflüssigkeit	TiO_2 (angewendet)	TiO_2 (gefunden)	Prozent
Salpetersäure . . .	0,5308 g	0,4997 g	94,01
Schwefelsäure . . .	0,2914 g	0,2794 g	95,88

Immerhin gelang es nicht, die Bestimmung verlustlos durchzuführen. Um über die Ursache dieser zweifellos festgestellten Flüchtigkeit des Titans aus der vorliegenden Flüssigkeit eine weitere Aufklärung zu gewinnen, stellten wir die folgenden zwei Versuche an.

1. 0,4184 g TiO_2 wurden in einer Platinschale in Salzsäure gelöst, die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und der erhaltene Rückstand geglüht und gewogen. Hierbei ergab sich das gefundene Titanoxyd zu 0,4185 g, entsprechend 100,03% angewandter Substanz; es fand also in diesem Falle keine Verflüchtigung statt. Zu diesem wie auch zu dem folgenden Versuch mußte wasserhaltige Titansäure benutzt werden, damit die Lösung in Salzsäure vollständig vor sich geht. Die Bestimmung der Titansäure in dem angewandten Präparat geschah durch Glühen einer Durchschnittsprobe bis zum konstanten Gewicht.

2. Der zweite Versuch wurde unter sonst gleichen Bedingungen bei Gegenwart von 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff angestellt, wobei das Verjagen desselben ohne Spritzen mit der hierzu nötigen Vorsicht geschah. Es ergaben sich bei Anwendung von 0,3245 g TiO_2 98,31% der abgewogenen Menge, also ein Verlust von 1,69%.

Damit muß als erwiesen angenommen werden, daß die Verflüchtigung des Titans beim Eindampfen des Destillats mit der Gegenwart des Tetrachlorkohlenstoffs im Zusammenhange steht und daß eine genaue Bestimmung der Titansäure auf dem obigen Wege direkt nicht gelingt. Es sind also noch weitere Versuche zur Beseitigung dieser Titanflüchtigkeit bei Gegenwart von Tetrachlorkohlenstoff in einer Flüssigkeit anzustellen.

26. Verflüchtigung von Borsäure.

Lothar Meyer[1]) hatte schon gezeigt, daß Borsäure sich durch Erhitzen im Tetrachlorkohlenstoffstrome nicht verflüchtigen läßt und Quantin[2]), der den Versuch wiederholte, bestätigte dieses Resultat. Nachdem es auch uns, selbst bei der größten im Verbrennungsofen möglichen Temperatur und bei einer Erhitzungsdauer von 2 Stunden, nicht gelungen ist, eine Spur Borsäure überzutreiben, versuchten wir, die Verflüchtigung der Borsäure mittels eines Stromes von Methyl-

[1]) Ber. 20, 681 (1887).
[2]) Compt. rend. 104, 223—224 (1887).

alkoholsalzsäure und Tetrachlorkohlenstoff zu erreichen. Der Versuch wurde bei Anwendung von 0,3077 g Borsäureanhydrid und eines Stromes, der aus den Dämpfen einer Mischung von 9 Teilen Tetrachlorkohlenstoff und einem Teil Methylalkoholsalzsäure bestand, ausgeführt. Bei einer Erhitzungsdauer von 3 Stunden unterhalb Rotglut ergab das Zurückwägen des Schiffchens die vollkommene Verflüchtigung der Borsäure. Diese Versuche werden zur Zeit fortgesetzt.

Thermochemische Studien;

von

Daniel Lagerlöf.

Zu Zubows exp. Daten und zur richtigen Eichung.

(Eingegangen am 25. April 1918.)

Gegen Ende des vorigen Jahres publizierte ich in diesem Journal[1]) einen kleinen Aufsatz betr. der guten Übereinstimmung zwischen meinem Wert, ber. $^{p}f_{\text{fl.}}$ *n*-Octan = **1303,46 Kal.** und dem exp. Wert von Richards und Jesse, **1303,1 Kal.**, was mir entschieden für die Richtigkeit meiner Berechnungsweise zu sprechen schien. Ich bemerkte dabei, daß auch Zubows experimenteller Wert für $^{p}f_{\text{fl.}}$ *n*-Octan, nämlich **1314,9 Kal.**, wenn man denselben nach Roths generellem Vorschlag für Zubows Werte durch Division mit **1,007** umrechnet, einen Wert von **1305,8 Kal.** erhält, welcher ebenfalls auf die Richtigkeit des von mir berechneten Wertes hinweise.

Nun habe ich nachher durch die freundliche Zusendung des Sonderabdruckes seitens des Verfassers Gelegenheit gehabt, W. A. Roths sehr interessante und für mich belehrende Abhandlung: „Zur Arbeit mit der Verbrennungsbombe“[2]) eingehender zu studieren, und so kam mir der Gedanke, zu untersuchen, was für Werte einige exp. *f* Zubows, vor allem

---

[1]) Dies. Journ. [2] **96**, 123 (1917).
[2]) Ann. Chem. **407**, 112—133 (1914).

Tabelle I. Verschiedene Umrechnungsdivisoren für Zubows exp. ^{p}f:

Experimentator	Exp. ^{v}f Napthalin [1]) als Eichsubstanz	g-Kal. pro g	Umrechnungsdivisor	Logarithm.
Zubow	1243,0 [2]) Kal.	9706,3 [3])	—	—
Roth	1234,0 [2]) „	9636 [3])	$\frac{9706,3}{9636} = 1,007$ (3)	0,0030295
Wredes letzter Wert	1233,5 „	9632,2	$\frac{9706,3}{9632,2} = 1,00769$	0,0033270
St., Kl., La.	1233,0 „	9628 [3])	$\frac{9706,3}{9628} = 1,00813$	0,0035165
Wredes früherer Wert . . .	1232,4 „	9623,2	$\frac{9706,3}{9623,6} = 1,00859$	0,0037161
Berechnung: Lagerlöf	Ber. ^{v}f Naphtalin = 1232,05 Kal.	9620,9	$\frac{9706,3}{9620,9} = 1,00888$	0,0038395

[1]) Mol.-Gew. = 128,06. [2]) Roth, Ann. Chem. **407**, 163 (1914).

[3]) Roth, ebenda S. 129; ^{p}f bzw. ^{v}f = Verbr.-W. bei konstantem Druck bzw. Vol. Man vgl. dies. Journ. [2] **96**, 124 Anm. (1917). Die exp. ^{v}f Naphtalin sind dem Landolt-Börnstein-Roth (1912), mein ber. ^{v}f dies. Journ. [2] **96**, 45 (1917) entnommen.

96, 45 (1917) entnommen.

Tabelle II. Einige exp. ^{p}f Zubows umgerechnet:

Kohlenwasserstoffe	Emp. Formel	Zubows exp. $^{p}f_{fl.}$	Umgerechnet mit dem Divisor ... nach:					Ber. $^{p}f_{fl.}$ Lagerlöf	Exp. $^{p}f_{fl.}$ anderer Experimentatoren
			1,007 [1]) Roth	1,00769 Wrede, letzte	1,00813 St., Kl., La.	1,00859 Wrede, frühere	1,00888 (ber.) Lagerlöf		
		Kal.							992,2 Th [3])
n-Hexan . .	C_6H_{14}	1001,1 [3])	994,2	993,5	993,0	992,6	992,3	992,45 [2])	992,4 St., Kl. [3])
Cyclohexan .	C_6H_{12}	946,2 [4])	939,6	939,0	938,6	938,1	937,9	— [6])	938,5 Roth [4])
n-Octan . . .	C_8H_{18}	1314,9 [3])	1305,8	1304,9	1304,3	1303,7	1303,3	1303,46 [5])	1303,1 Ri., Je. [3])
n-Dekan . .	$C_{10}H_{22}$	1626,4 [3])	1615,1	1614,0	1613,3	1612,5	1612,1	1614,08	—

[1]) Genauer: 1,0073. Roth, Ann. Chem. **407**, 130 (1914).
[2]) Berechnet $^{p}f_{g.} - w_{angb.}$ Man vgl. dies. Journ. [2] **70**, 544 (1904).
[3]) Landolt-Börnstein-Roth (1912).
[4]) Roth, Ann. Chem. **407**, 163 (1914).
[5]) Dies. Journ. [2] **96**, 123 (1917).
[6]) ^{p}f Cyclohexan habe ich noch nicht berechnen können. Die Frage scheint mir jedoch jetzt nur ein interessantes, rein geometrisches Problem zu sein, das ich mit besseren Modellen hoffentlich werde lösen können.

f Hexan und *f* Octan, die am besten untersuchten, erhalten würden, wenn auch andere Umrechnungsdivisoren als Roths **1,007** zur Anwendung kämen. Es war mir dabei eine große Überraschung, zu erfahren, daß der umgerechnete Wert Zubows freilich selbstverständlich mit steigenden Divisoren niedriger wurde und sich den besten exp. *f* immer mehr näherte, daß er aber dieselben niemals erreichte. Erst als ich versuchsweise meine eigene berechnete ^{v}f Naphtalin als Eichwert einsetzte, wurden, mit dem so erhaltenen größten Umrechnungsdivisor **1,00888**, Zubows in solcher Weise umgerechnete $^{p}f_{\text{fl.}}$ *n*-Hexan bzw. *n*-Octan auf einmal beide identisch mit den exp. und mit meinen berechneten $^{p}f_{\text{fl.}}$, 992,45 bzw. 1303,46 Kal., wie aus den vorstehenden Tabellen I und II ersichtlich ist.

Da nun Roth mehrmals betont, daß Zubow, obgleich er immer viel zu hohe exp. Werte erhält, doch „sicher sehr genau gearbeitet hat“ (beispielsw. a. a. O. S. 128), so schien es mir wert zu sein, die Aufmerksamkeit auf diese Tatsachen zu lenken.

Nya Eriksberg, Drottningholm, April 1918.